

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL (U.F.R. Sciences et Technologies)
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

UNIVERSITE Hassan II de Casablanca, Maroc

N° 835

THESE EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DES UNIVERSITES D'Hassan II de Casablanca ET DE BLAISE PASCAL
(CLERMONT FERRAND, FRANCE)**

Spécialité : Chimie science des matériaux

Par BOUKHRISS AICHA

Ingénieur d'Etat en textile et habillement.

Sujet de la thèse :

**"Élaboration de revêtements hybrides par le procédé sol-gel pour conférer de nouvelles
fonctions à des matériaux textiles"**

Soutenue publiquement le 3 novembre 2015 devant la commission d'examen.

Monsieur Abdeslam El BOUARI	PES. Faculté des sciences Ben M'Sik	Président du jury
Monsieur Said BEN MOKHTAR	PES. Faculté des sciences Ben M'Sik	Rapporteur
Monsieur Michel LANGLET	Directeur de recherche CNRS, LMGP, France	Rapporteur
Monsieur Vladan KONCAR	Pr. directeur GEMTEX. ENSAIT, France	Rapporteur
Monsieur Omar CHERKAOUI	Directeur R & D.ESITH, Maroc.	Examineur
Monsieur Hassan HANNACHE	PES. Faculté des sciences Ben M'Sik	Directeur de thèse
Monsieur Damien BOYER	Maître de Conférences, ENSCCF, France	Directeur de thèse
Monsieur Said GMOUH	PH. Faculté des sciences Ben M'Sik	Co-directeur de thèse

Remerciements

La liste des personnes que je souhaite remercier est longue, et réussir à exprimer toute ma gratitude envers ces personnes avec les mots justes me semble aujourd'hui bien plus difficile que de rédiger une thèse.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de recherche sur les matériaux textiles (REMTEX) de l'école supérieure des industries du textile et de l'habillement (ESITH) et du laboratoire des matériaux inorganiques de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Je remercie Messieurs Mohamed LAHLOU, président du directoire de l'ESITH, Abderrahmane FARHATE, directeur général de l'ESITH et Mohamed Anouar JAMALI ancien directeur R&D de l'ESITH, de m'avoir offert le matériel, l'environnement et le financement nécessaire pour réaliser ce travail. Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Omar CHERKAoui, le directeur R&D actuel de l'ESITH pour sa confiance et son soutien tout au long de ces trois années. Je remercie également Monsieur Rachid MAHIOU, directeur de l'équipe matériaux pour l'optique, de m'avoir accueilli dans son équipe et pour l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation des mesures de luminescence.

Messieurs Said BEN MOKHTAR, Michel LANGLET et Vladan KONCAR m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter ce travail. Je m'estime très honoré par l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail et de leurs pertinentes remarques. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Abdeslam El BOUARI d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Cette thèse a été dirigée à l'université Hassan II de Casablanca par Monsieur Hassan HANNACHE. Je le remercie vivement pour son aide administrative pendant ces 3 années de recherche et c'est grâce à lui que j'ai pu faire mes inscriptions et décrocher des bourses qui m'ont permis de réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Monsieur Damien BOYER, mon directeur de thèse à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand pour la chaleur de l'accueil et l'aide qu'il m'a apporté pour l'accomplissement de mes inscriptions à l'université Blaise Pascal. Je voudrais particulièrement le remercier pour sa disponibilité, pour les discussions scientifiques enrichissantes et pour les connaissances qu'il a pu me transmettre en chimie inorganique au cours de ces trois années.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Said GMOUH, mon co-directeur de thèse à l'université Hassan II de Casablanca. Grâce à lui que j'ai pu avoir ma cotutelle et intégrer l'équipe de matériaux pour l'optique à ICCF. Je le remercie pour la pertinence du sujet de recherche qu'il m'a confié, pour ses grandes qualités scientifiques, sa disponibilité, de sa force de travail peu commune, sa motivation et son implication permanente pour la réussite de cette thèse. C'est aussi grâce à lui que j'ai pu acquérir non seulement des compétences en chimie organique mais également une ouverture d'esprit multidisciplinaire. Je le remercie également pour son humanité, sa gentillesse et son soutien moral qu'il m'a apporté à tout instant.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Jean-Philippe Roblin qui m'a énormément aidé dans la réalisation de mes synthèses organiques et dans l'interprétation de mes spectres RMN et qui m'a appris de belles astuces pour la purification de mes produits.

Je remercie aussi Monsieur Adnane ESSAMAR, Directeur du laboratoire LEC de l'ESITH et Mesdames Laila SAJID et Meriem KOUHAIL, responsables techniques au LEC. Je les remercie d'avoir contribué de près et de loin pour l'accomplissement technique de mon travail sur les matériaux textile.

Je remercie tous les membres des laboratoires REMTEX, LIMAT et Chimie 5 (ICCF) pour leur aide dans la réalisation de mes tests et de mes analyses, pour leur sympathie et pour l'agréable atmosphère de travail. Mes remerciements vont donc à Dounia BENMOUSSA, Souad FETTOUCHE, Boubker OUADIL, Kawtar KOUZMI, Mehdi ELBOUCHTI, Nabil CHAKHCHAOU, Hajar JAOUANI, Nathalie GAILLARD CAPERAA, Anthony CHAPEL, Rachod BOOSIN, Maimonatou MAR, Amira FERHAOUI et Said MANSOURI.

Une mention spéciale à ma chère amie depuis les classes préparatoires Fatima Zahra IDRISSE que je remercie pour son amitié, son accueil et ses encouragements. Je la remercie aussi pour son amour et pour les agréables moments qu'on a passé ensemble, nos fous rires, nos balades ...etc. Merci pour la personne que tu es et pour tout ce que tu as fait pour moi. Je remercie aussi les personnes formidables que j'ai eu la chance de rencontrer pendant cette thèse, particulièrement mes chers : Nittaya HANSUPO, Mohamed amine HASSAIRI et Ayoub NADI. Je vous remercie Amine et Nittaya d'être ma famille à Clermont et d'être à mes côtés dans les moments difficiles que se soit au labo ou à l'extérieur. Quant à toi Ayoub, je te remercie pour ta confiance, ton attention et aussi pour ton aide, tes conseils et tes encouragements qui m'ont permis d'avoir le cœur léger et l'esprit tranquille surtout pendant

ma 3^{ème} année. Je te remercie pour la personne que tu es et à travers laquelle j'ai appris énormément de choses.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à mes parents qui m'ont fait comprendre que la vie n'est pas faite que de problèmes. Malgré la distance qui nous sépare depuis de trop nombreuses années, j'étais tout le temps guidée par leur confiance, leur tendresse et leur amour. Je les remercie pour leur éducation, leur sacrifice, leur soutien moral et matériel et surtout pour l'ouverture d'esprit et la compréhension qu'ils m'accordent. Que Dieu leur procure la santé et la joie. Je remercie également mes deux chers frères Zakaria et Youssef pour leur amour et leur attention. Je vous aime tous.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, Merci mille fois.

Sommaire

Liste des figures	6
Liste des tableaux	11
Introduction générale.....	12
Partie I:Etude bibliographique	14
I) Evolution des textiles.....	15
II) Fonctionnalisation des surfaces textiles	17
II-1) Sur la fibre avant sa transformation en étoffe textile	17
II-2) Par la structuration du textile pendant les opérations de fabrication.....	18
II-3) Sur la surface de l'étoffe textile	19
II-3-1) Les méthodes traditionnelles.....	19
II-3-1-1) Le calandrage:.....	19
II-3-1-3) Le grattage :	20
II-3-1-4) Traitement par épuisement ou en plein bain :	20
II-3-2) Les méthodes émergentes	20
II-3-2-1) Les techniques d'enduction	20
II-3-2-2) Greffage chimique par polymérisation	21
II-3-2-3) Les traitements plasma	23
II-3-2-4) La micro encapsulation.....	23
II-3-2-5) Les Nanotechnologies.....	26
II-3-2-6) Sol-Gel.....	28
1) Généralités sol-gel.....	28
1-a) Le processus Sol-Gel.....	28
1-b) Réactions chimiques	29
1-b-1) Les paramètres de synthèse	30
2) Sol-Gel et textiles.....	32
a)Revêtement des surfaces textiles	33
b) Application dans le domaine textile	35
b-1) sol-gel et propriété de non –mouillabilité	36

b-2) Sol –gel et teinture	36
b-3) Sol-gel et activité antibactérienne	37
b-4) Sol-gel et ignifugation.....	38
b-4-1) Le mécanisme de pyrolyse des fibres cellulosiques	39
3) Les liquides ioniques	40
a) Propriétés et Applications.....	43
b) Liquides ioniques et textile	43
Conclusion	44
Références bibliographiques.....	45
Partie II: Matériel et Méthode	59
I) Matrices textiles utilisées	60
I -1) La fibre du coton (CO)	60
I-2) La fibre du polyester (PES)	61
I-3) La fibre du Polyamide (PA).....	62
I-4) Les étoffes textiles	62
II) Caractérisations et Méthodes :.....	63
II-1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	63
II-2) Spectroscopie Infra-rouge (IR).....	64
II-3) Spectrométrie de masse	64
II-4) Photoluminescence.....	65
II-5) Spectrophotométrie UV-visible.....	66
II-6) Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse qualitative des éléments chimiques (EDX).....	66
II-7) Spectrométrie par torche à plasma (ICP– AES).....	67
II-8) L'angle de contact	67
II-9) Thermogravimétrie (ATG).....	68
II-10) Photo-vieillissement	68
II-11) Essais mécanique.....	68
Sur le tissu	68
Sur le fil :	69
II-12) Essai de lavage	70

II-13) Essai d'abrasion :	70
II-14) Essai de résistance au mouillage	72
Références bibliographiques:	72
Partie III: Elaboration par voie sol/gel des revêtements à base d'alcoxydes de silicium et des liquides ioniques.	73
Introduction	74
Chapitre I: Revêtement à base d'alcoxydes de silicium	74
I) La synthèse des sols	74
II) Application sur le textile	75
II-1) Choix des précurseurs	75
II-2) Choix des matrices textiles	76
II-2-1) Cas du fil	77
a) Choix des précurseurs	77
b) Caractérisation des fils revêtus	77
b-1) Spectroscopie Infrarouge	77
b-2) Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
c) Etude des propriétés physicochimiques des fils avant et après revêtement	80
c-1) Etude de la variation de la masse linéique (titrage) en fonction de la concentration du TEOS dans le sol	80
c-2) Etude des propriétés mécaniques des fils	82
d) Conclusion	83
II-2-2) Cas des tissus	83
a) Choix des précurseurs	83
b) Etude de la morphologie et de la composition chimique des revêtements	84
c) Analyse ICP	86
d) Propriétés mécaniques	86
e) Propriétés hydrofuges	87
e-1) Test de la goutte d'eau et mesure de l'angle de contact	87
e-2) Etude de la résistance au mouillage des tissus revêtus	88
e-2-1) Test de contact avec l'eau	88
e-2-1-1) Principe du test de contact avec l'eau	88

e-2-1-2) Etude de l'Influence de la concentration du CPTS et du temps d'imprégnation	88
e-2-2) Etude de la résistance des tissus en coton au mouillage	90
f) Stabilité des revêtements.....	92
f-1) Stabilité des revêtements dans les solutions aqueuses.....	92
f-1-1) pH alcalin	92
f-1-2) pH neutre	93
f-2) Stabilité thermique dans l'air.....	93
f-3) Etude du photo-vieillissement	95
g) Conclusion.....	96
II-2-3) Cas des tricots	97
a) Choix des précurseurs.....	97
b) Analyses MEB.....	97
c) Test d'abrasion	98
Chapitre II : revêtements sol-gel à base de liquides ioniques	100
Introduction	100
I) Méthode de préparation	100
I-1) Mode opératoire.....	101
I-1-1) Synthèse des sels d'onium greffables à base du 1-Methylimidazole et de la pyridine	102
I-1-2) Greffage des sels synthétisés dans l'étape 1 sur le textile par le procédé sol-gel	103
I-1-3) Echange de l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées	104
I-2) Caractérisation des tissus revêtus	105
I-3) Etude des propriétés de non mouillabilité	106
I-3-1) Test de la goutte d'eau	107
I-3-2) Etude d'absorption des textiles traités.....	107
I-4) Etudes de l'inflammabilité et de la stabilité thermique des tissus traités	108
I-4-1) Test d'inflammabilité	108
I-5) Conclusion	112
Références bibliographiques.....	112
Partie IV: Développement d'un textile fluorescent	114
Introduction	115

I) Stratégie de synthèse.....	116
I-1) Rétro synthèse.....	116
I-2) Synthèse des molécules cibles.....	118
I-2-1) Molécules dérivées du stilbène :	118
a) Iodation du 2-(N-ethylanilino)ethanol.....	118
b) Couplage de Heck	118
I-2-2) Molécule à cœur fluorène.....	119
a) Alkylation du cœur fluorène.....	119
b) Synthèse du cœur dihalogéné.....	119
c) Assemblages cœur-bras	120
II) Etudes de photoluminescence des fluorophores en solutions.....	120
III-1-2) Etudes photo physiques des tissus: absorption à un photon et fluorescence	124
III-1-3) Etude de l'effet de la concentration.....	127
III-2) Synthèse des hybrides de classe II.....	128
III-2-1) Revêtement des tissus.....	129
III-2-2) Etudes de photoluminescence des tissus traités.....	129
III-2-3) Test de lavage :	130
IV) Application : Développement de sonde pH.	131
IV-1) Résultats et discussion	132
IV-1-1) En solution.....	132
IV-1-2) Sur le tissu :	133
Références bibliographiques:	136
Conclusion générale.....	138
Annexes.....	141

Liste des figures:

Figure I-1 : Consommation mondiale des textiles techniques (en milliards de dollars).....	16
Figure I-2: Nanofibres de verre obtenues par électrofilage.	18
Figure I-3 : Disposition des fils dans un tissu 3D orthogonal.....	18
Figure I-4 : Image d'un Sanfor pour le traitement des surfaces.	19
Figure I-5: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par le «grafting to» et «grafting from».....	22
Figure I-6 : Tissu militaire hydrophile sur la face intérieure et hydrophobe sur la face extérieure.	22
Figure I-7: Principe du traitement plasma pour les textiles.	23
Figure I-8: Forme d'une microcapsule.	24
Figure I-9: Microcapsules greffés sur des fibres textiles.	25
Figure I-10 : Image MEB des microcapsules en vanilline.....	25
Figure I-11 : Schéma représentatif du principe de relargage d'un agent actif dans la peau :(1) fibre textile (2) relargage d'un agent actif dans la peau (3) liant.	26
Tableau I-1 : Application des microcapsules en textile.....	26
Figure I-12 : Activité antibactérienne des tissus en PES contenant des nanoparticules d'argent.	27
Figure I-13 : des nanoparticules de silice greffées sur des tissus en coton.....	28
Tableau I-2 : Quelques applications des nanotechnologies dans la surface des textiles.	28
Figure I-14 : Les deux voies de synthèse dans le processus sol-gel	29
Figure I-15 : L'influence du pH des sols sur la morphologie des produits obtenus.	31
Figure I-16 : Principe des techniques de trempage-retrait (dip-coating) et d'enduction centrifuge (spin-coating)	33
Figure I-17 : Foulard à bain unique.	34
Figure I-18 : Objectifs de la fonctionnalisation sol-gel dans le textile.	35
Tableau I-3 : Les précurseurs antibactériens utilisés dans la fonctionnalisation sol-gel des textiles.	38
Figure I-19: Les trois étapes de dégradation des tissus en coton.	39
Figure I-20 : Les liquides ioniques les plus récents.....	40
Figure I-21 : Protonation des imidazoles par un acide.	41
Figure I-22 : Formation d'un contre-ion métallique à partir d'un halogénure d'imidazolium et d'un acide de Lewis.....	42
Figure I-23: Réaction d'échange d'anion des sels imidazolium avec un autre sel inorganique.	42
Figure II-1 : Microstructure d'une fibre de coton.....	60
Figure II-2: Structure chimique de la fibre du coton.	61
Figure II-3 : Structure chimique du PES.	61
Figure II-4 : Structure chimique du PA.	62
Figure II-5 : Structure d'un tissu.	62

Figure II-6 : Tricot trame.	63
Figure II-7 : Tricot chaîne.	63
Figure II-8 : Spectromètre IR iS 10.	64
Figure II- 9 : Spectre de masse agilent 7683.	65
Figure II-10 : Spectrofluorimètre (HAMAMATSU Photonic Multi-Channel Analyser PMA-12)	65
Figure II-11: Spectrophotomètre thermo-fisher Evo 300 pc.	66
Figure II-12: Métallisation des tissus en coton par l'or dans le métaliseur JOEL JFC -1300 Auto fine coater.	67
Figure II-13 : Schéma représentatif du principe de mesure de l'angle de contact.	68
Figure II-14 : Appareil Hounsfield pour la réalisation d'essai de traction sur bandes textiles.	69
Figure II-15: Appareil Uster tensorapid pour la réalisation des essais de traction sur fils textiles	70
Figure II- 16: Appareil Martindale.	71
Figure II-17 : Courbe Lissajous.	71
Figure II-18: Douchette du standard AATCC.	72
Figure III-1 : Spectre IR des fils en coton brut(a), revêtu par le TEOS (b) et par le CPTS(c)	78
Figure III-2 : Clichés MEB du fils en coton (a) brut et (b) revêtu avec le TEOS.	78
Figure III-3 : Tétraèdre de l'acide silicique.	79
Figure III-4 : Cliché MEB du fil en coton revêtu par le CPTS.	80
Figure III-5 : Variation du titre des fils en coton en fonction de la concentration du TEOS.	81
Figure III-6 : Prise en masse des fils en fonction de la concentration du TEOS.	82
Figure III-7 : La ténacité des fils en fonction des concentrations du CPTS et du TEOS pour des temps d'imprégnation de (a)2min, (b) 2h, (c)24 h.	83
Figure III-8 : Clichés MEB des tissus non traités et revêtus par le sol-3, CO (a et d), PES (b et e), PA(c et f).	85
Figure III-9: Analyse EDX dans (a) et (c) CO et PA non revêtus, dans (b) et (d) CO et PA revêtus.	85
Figure III-10 : Force de rupture ■ Allongement à la rupture □ pour les échantillons en CO/PES/PA. Wr: sens chaîne .Wf: sens trame .0: Coton non traité. S2: sol-2, S3: Sol-3	87
Figure III-11: Image A : coton non traité .Image B: coton traité.	88
Figure III-12 : Taux d'absorption des tissus en CO/PA/PES revêtus (pour un temps d'imprégnation de 24 h) en fonction de la concentration en CPTS.	89
Figure III- 13 : Taux d'absorption des tissus en CO/PES/PA revêtu avec le sol-1(a) et le sol-3(b) en fonction du temps d'imprégnation.	90
Figure III-14 : Images des échantillons avant et après le test de mouillage.	90
Figure III-15 : Grille d'évaluation du test de la résistance au mouillage.	91
Figure III-16 : Courbes ATG des tissus en coton dans l'air.	94
Figure III-17 : Courbes ATG des tissus en PES (a) et en PA (b) dans l'air.	95

Figure III-18 : Taux d'absorption en fonction du temps du photo-vieillessement des tissus en CO/PA/PES (a, b, c) traités et (d, e, f) non traités.....	96
Figure III-19 : Tricots revêtus avec des mélanges D2 (a), D3 (b), D4 (c) et D5 (d).....	98
Figure III-20 : Tricot brut (a) et tricots revêtus avec des mélanges TEOS/PTES : tricot à 100 % TEOS (b), P2(c), P3 (d), P4(e), P5 (f).....	99
Figure III-21 : Clichés MEB des tricots après le test d'abrasion : l'échantillon non traité (a), P1(b), P2(c), P3(d), P4(e).....	99
Figure III-22 : Voie 1 de préparation des textiles fonctionnalisés par les LIs.	101
Figure III-23: Voie 2 de préparation des textiles fonctionnalisés par les LIs.	102
Figure III- 24 : Schéma réactionnel de la synthèse du MCPTS et du PCPTS.....	103
Figure III-25 : Réaction d'hydrolyse et de condensation mises en jeu pendant la fonctionnalisation du coton par le MCPTS par la voie sol gel.....	104
Figure III-26 : Réaction de métathèse entre la fibre du coton fonctionnalisée et l'HPF ₆	104
Figure III-27: Spectre IR (a) du coton fonctionnalisé avec [PCPTS] PF ₆ et [MCPTS] PF ₆ , (b) du coton au PCPTS et MCPTS et (c) du coton brut.....	105
Figure III-28: Images MEB des tissus en coton non revêtu(a) et après la métathèse (b).....	105
Figure III-29: Analyse EDX des tissus en coton. (a) coton non revêtu(b) coton après la réaction de la métathèse.	106
Figure III-30 : Image A : coton non traité .Image B : coton traité.	107
Figure III-31: Les propriétés de non-mouillabilités des cotons traités par le [PCPTS] PF ₆ et le [MCPTS] PF ₆ en fonction de la température de séchage.	107
Figure III-32: Dispositif de réalisation du test d'inflammabilité.....	109
Figure III-33 : Résultats du test d'inflammabilité	111
Figure III- 34: Courbes ATG du CO brut et fonctionnalisé aux LIs.	111
Schéma IV-1 : Schéma rétrosynthétique des fluorophores P4 et P5.....	117
Schéma IV-2 : Schéma rétrosynthétique des fluorophores P8 et P9.....	117
Schéma IV-3 : Iodation du 2-(N-éthylanilino)ethanol.	118
Schéma IV-4 : Synthèse du produit 4.	118
Schéma IV-5 : Synthèse du produit 5.	118
Schéma IV-6 : alkylation du coeur fluorène.	119
Schéma IV-7 : Iodation du coeur fluorène alkylé.	119
Schéma IV-8 : Synthèse du produit 9.	120
Schéma IV-9 : Synthèse du produit 8.	120
Figure IV-1 : Spectre d'absorption des fluorophores P4, P5, P8 et P9 dans l'éthanol.	121
Figure IV-2: Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour P4 et P5 dans (a), P8 et P9 dans (b).	121
Figure IV-3 : Spectre d'émission de fluorescence de P4 et P5 dans (a) et de P8 et P9 dans (b).....	122
Figure IV-4 : Solutions diluées de fluorophores dans l'éthanol sous la lumière du jour.	122
Figure IV-5 : Solutions diluées de fluorophores dans l'éthanol sous excitation à 365 nm.	122
Figure IV- 6 : Hybride de classe I.....	123

Figure IV- 7 : Hybride de classe II.	123
Figure IV-8 : Clichés MEB des fibres en coton des échantillons(a) T4 et (b).	124
T3.	124
Figure IV-9 : Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour T1 et T2 dans (a), T3 et T4 dans (b).	125
Figure IV-10 : Spectre d'émission de fluorescence de T1 et T2 dans (a) et de T3 et T4 dans.	125
Figure IV-11 : Echantillons en CO traités sous la lumière du jour.	126
Figure IV-14 : Rendement quantique absolu des fluorophores P8 et P9 selon différents états.	127
Figure IV-13 : Rendement quantique absolu des Fluorophores P4 et P5 selon différents états.	127
Figure IV-15 : Rendement quantique interne en fonction de la concentration en solution et sur le tissu.	128
Figure IV-18 : Schéma réactionnel de la synthèse des organosilanes P10, P11 et P12.	128
Figure IV-19 : Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour T1-Si, T2-Si et T3-Si.	129
Figure IV-20 : Spectres d'émission des tissus T1-Si et T1 dans (a), T2-Si et T2 dans (b) et T3-Si et T3 dans (c)	130
Figure IV-21 : Rendement quantique interne des tissus. (a) :T1 et T1-Si avant et après lavage. (b) :T2 et T2-Si avant et après lavage. (c) :T3 et T3-Si avant et après lavage.	131
Schéma IV-10 : Déprotonation du fluorophores P8 par une solution NaOH à 1M	132
Schéma IV-11 : Protonation du fluorophores P5 par une solution HCl à 1M.	132
Schéma IV-12 : Protonation du fluorophores P9 par une solution HCl à 1M.	132
Figure IV- 22: Spectre d'absorption de la forme protonée et déprotonée des fluorophores P5, P8 et P9 en solution.	133
Figure IV-23 : Spectre d'émission en fonction de pH pour les fluorophores P5, P8 et P9 en solution.	133
Figure IV-24: Spectre d'émission des tissus T3 en fonction du pH sous excitation à 365 nm.	134
Figure IV- 25 : Spectre d'émission des tissus T2 en fonction du pH sous excitation à 400 nm.	134
Figure IV-26 : Spectre d'émission des tissus T4 en fonction du pH sous excitation à 400 nm.	135
Annexe 1 : Synthèse du chlorure du 1-méthyl-3- (3- (triéthoxysilyl) -1H-imidazol-3-ium) (produit 1).	141
Annexe 2 : Synthèse du chlorure du 1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)pyridin-1-ium (Produit 2)	142
Annexe 3: Synthèse du 2-((4-iodo-phényl) amino)éthane-1-ol (produit 3)	143
Annexe 4: Synthèse du 2-(N-(4-acétoxystyryl) phényl)-N-éthylamino) éthanol (Produit 4)	144
Annexe 5: Synthèse du 2-(N-(4-(2-(pyridin-4 yl) vinyl) phényl) amino) éthane-1-ol (Produit 5).	145

Annexe 6: Synthèse du 9,9-dihexyl-9H-fluorène (Produit 6).....	146
Annexe 7 : Synthèse du 9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorène (Produit 7).....	147
Annexe 8 : Synthèse du 4-(2-{7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl} - vinyl)phénylester (Produit8).....	148
Annexe 9 : Synthèse du 4-(2-{7-[2(pyridine)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phénylester (Produit 9)	150
Annexe 10 : Synthèse de carbamate de 2-(N-(4-acétoxystyryl) phényl)-N-éthylamino)-3-(triéthoxysilyl) propyl (Produit 10)	151
Annexe 11 : Synthèse du carbamate de 2-(N-(4-(2-(pyridin-4 yl) vinyl) phényl) éthylamino) -3-(triéthoxysilyl) propyl (Produit 11).	152
Annexe 12 : Synthèse du de carbamate de 4-(2-{7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phénylester) -3-(triéthoxysilyl) propyl (Produit 12).	153

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Application des microcapsules en textile.....	26
Tableau I-2 : Quelque application des nanotechnologies dans la surface des textiles.	28
Tableau I- 3 : Les précurseurs antibactériens utilisés dans la fonctionnalisation sol-gel des textiles.	38
Tableau III-2 : Les échantillons préparés à partir des sols en TEOS et en CPTS.....	77
Tableau III-3 : Les échantillons préparés à partir des sols en CPTS.....	84
Tableau III-5: Taux d'absorption des échantillons non traités et traités.	91
Tableau III-6: L'influence des cycles de lavage sur le taux d'absorption des tissus en coton....	92
Tableau III-7 : Sols préparés pour les revêtements sol-gel.	97
Tableau III-8 : La miscibilité des quelques liquides ioniques dans l'eau.	106
Tableau III-9: Résultats du test d'inflammabilité.T1 : durée de la flamme.T2 : temps comptabilisé après élimination de la flamme.	109
Tableau IV-1 : Fluorophores synthétisés.....	116
Tableau IV-2 : Paramètres optiques des fluorophores synthétisés. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.....	123
Tableau IV- 3 : l'ensemble des échantillons préparés.....	124
Tableau IV-4 : Caractéristiques optiques des tricots fonctionnalisés. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.....	126
Figure IV-12 : Echantillons en CO traités sous excitation à 365 nm.....	126
Tableau IV- 5 : Solutions et sols préparés avec différentes concentrations en fluorophore.....	127
Tableau IV-6 : Ensemble des échantillons revêtus par des hybrides de classe II.....	129
Tableau IV-7 : Caractéristiques optiques des tissus T1-Si, T2-Si et T3-Si. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.....	130

Introduction générale

Au-delà de l'innovation esthétique qui est au cœur des métiers du Textile et de la Mode et qui relève du domaine des arts plastiques, l'Industrie textile a toujours su tirer parti des progrès technologiques réalisés par des secteurs connexes (mécanique, chimie) pour accroître sa compétitivité et proposer des produits innovants et différenciateurs. Actuellement, équiper un support textile avec une propriété technique additionnelle à ses propriétés intrinsèques présente un grand intérêt dans différents domaines. En effet, les textiles techniques, i.e. textiles fonctionnalisés, sont utilisés pour différentes applications tels que le confort (anti-odeur, antitaches...), la protection des individus (vêtements de protection, vêtements professionnels...), le biomédical (les prothèses, les implants, les pansements...), le génie civil (les composites, le géotextile...) et autres.

Ainsi, le développement de textiles intelligents ou fonctionnels permettra d'introduire des fonctionnalités nouvelles, intéressantes, originales ou des multifonctionnalités dans les textiles par le travail sur l'architecture de la fibre, la maîtrise des morphologies et la fonctionnalisation en surface via des liaisons covalentes. Le challenge est d'amener des nouvelles fonctionnalités à un coût raisonnable facilement industrialisables et écologiques.

Le sujet de ma thèse s'inscrit dans cette démarche, il consiste à développer de nouveaux matériaux textiles à tâche spécifique dont la production permettra à l'industrie du textile d'innover et d'être à la pointe de la technologie. Le développement de textiles intégrant des nouvelles fonctions ouvre d'immenses perspectives dans le domaine des textiles intelligents. C'est l'une des finalités de ce projet réunissant deux laboratoires de recherche, REMTEX au Maroc (domaine du textile) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) en France.

La stratégie développée au cours de ce travail consiste à mettre au point des méthodes de fonctionnalisation des textiles simples, rapides et efficaces. En effet, les techniques permettant de fonctionnaliser un textile, c'est-à-dire d'apporter des propriétés supplémentaires, sont très nombreuses. Cette fonctionnalisation, peut être réalisée à différents stades de fabrication, en particulier au filage des fibres et à l'ennoblissement. Des techniques traditionnelles, comme le foulardage ou l'enduction, ou plus récentes, comme les

nanotechnologies et les traitements plasma sont aussi très utilisées. Toutefois celles-ci sont parfois gourmandes en eau, nécessitent des technologies très avancées et ne sont pas facilement transposable à l'industrie. C'est pour ces raisons que parmi les méthodes qui ont été décrites au cours de la dernière décennie, la méthode sol-gel reste la méthode la plus séduisante pour les traitements textiles. Les avantages que présente la méthode de choix sont les conditions simples de synthèse des sols, la facilité de leur application sur des surfaces textiles et aussi la stabilité des liaisons mises en jeu entre la fibre et le film formé.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la synthèse des sols avec des alcoxydes de silane permettant d'avoir des propriétés hydrofuges, ignifuges et fluorescentes. Les applications visées pour ces produits sont nombreuses, nous citons entre autres:

- Le marquage anti-contrefaçon et assurance de la traçabilité;
- Développement des tissus ininflammables avec des composés non toxiques;
- La détection des paramètres tels que polluants et micro-organismes nuisibles.

La première partie de ce manuscrit est consacré à un état de l'art bibliographique sur les textiles fonctionnels ou intelligents. Il expose, en outre, les différentes méthodes de fonctionnalisation des surfaces textiles. Par la suite, la deuxième partie présente les moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de l'étude tant au niveau de l'élaboration que de la caractérisation des tissus obtenus via le procédé sol-gel. Puis, la mise au point de méthodes de greffage direct de composés organiques via un atome de Silicium sur différents textiles est présentée dans la partie III. Elle expose également l'application de la méthodologie pour le développement de textiles hydrofuges et ignifuges via des liquides ioniques fonctionnalisés. Quant aux textiles fluorescents développés par le greffage de fluorophores hybride organiques et inorganiques, l'étude de leurs propriétés optique est exposée dans la partie IV.

Partie I:Etude bibliographique

I) Evolution des textiles

L'industrie textile fait partie des plus anciennes industries à l'échelle mondiale. Les premiers métiers textiles ont été conçus par l'homme entre 10 000 et 3000 avant J.C. Les premiers tissus étaient utilisés pour se vêtir et isoler son habitat [1]. Aujourd'hui ces tissus sont nommés des textiles traditionnels qui sont confectionnés par tissage ou tricotage des fils, eux-mêmes obtenus par assemblage et torsion de fibres (le filage) naturelle, animales ou minérales.

Ces textiles traditionnels ont été développés à travers trois importantes révolutions industrielle [2]. La première révolution fût la révolution mécanique en Angleterre dans le courant du 18 et du 19^{ème} siècle. Les inventions qui ont marqué cette période sont la machine à filer le «spinning jenny» de James Hargreaves en 1764 et le métier Jacquard de Joseph-Marie Jacquard en 1801. La deuxième révolution était chimique dans le courant du 19^{ème} siècle. Les chimistes ont progressivement complété la palette des fibres naturelles par des fibres organiques artificielles (viscose...), puis synthétiques (polyester, aramide, élasthanne) et les fibres inorganiques (carbone, verre, céramique, métallique). Leurs emplois concernaient les marchés de l'habillement et de l'ameublement.

Depuis la fin du 20^{ème} siècle le textile vit sa 3^{ème} révolution avec le développement des textiles techniques. Ces textiles sont des matériaux dont les performances techniques et les propriétés fonctionnelles prévalent sur les caractéristiques esthétiques ou décoratives [3]. Les «textiles techniques» sont une extension et une diversification du secteur textile traditionnel. Ils sont le fruit d'innovations variées portant sur les matériaux, les procédés de fabrication et les produits eux-mêmes. Leurs principales applications concernent le transport (terrestre, aérien, ferroviaire, marin), la protection individuelle (contre divers risques, confort), les sports et loisirs, le génie civil (géotextiles), le bâtiment, l'agriculture (agrotextiles), l'industrie (filtration), la santé et l'hygiène, l'emballage...etc [4, 5].

A l'échelle mondiale l'évolution des textiles techniques est très appréciable. Les textiles techniques «irriguent» presque tous les secteurs industriels, voire au-delà. En effet, la consommation mondiale des textiles techniques est passée de 78 milliards de dollars en 1995

à 133 milliards de dollars en 2011. Une augmentation de ce chiffre est estimée à 200 milliards de dollars en 2030 (figure I-1) [6].

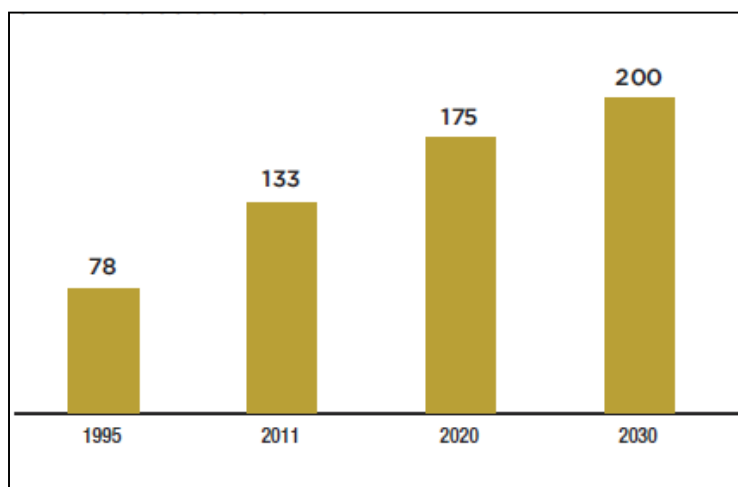


Figure I-1 : *Consommation mondiale des textiles techniques (en milliards de dollars).*

A l'échelle européenne, l'industrie des textiles techniques représente 30% du chiffre d'affaires de l'ensemble du secteur textile en 2011, alors qu'elle en représentait 26% en 2003. Cette part fluctue en fonction des pays, elle est plus élevée dans les pays scandinaves, en Allemagne et en Autriche, tandis qu'elle est plus faible dans les pays du Sud de l'Europe. En France, 40% de la production textile totale est orientée vers les textiles techniques. L'impulsion déterminante de l'Etat français a favorisé la constitution de différents pôles de compétitivité autour du textile, avec un accent particulier mis sur l'innovation, les textiles intelligents, et la recherche sur les fibres.

Au Maroc, avec l'ouverture totale des frontières douanières, l'amont de la filière textile-habillement marocaine, qui produit essentiellement des tissus classiques destinés au marché local, va être confronté à une double menace d'une croissance exponentielle des importations marocaines en provenance d'Extrême-Orient pour les tissus basiques et d'une faiblesse des exportations marocaines des tissus. Cependant, le textile marocain est un secteur porteur d'avenir, avec une grande richesse humaine, industrielle, technologique et créative. Il peut s'engager sur la voie d'un redéploiement pérenne en sortant du concept étroit de l'habillement ou de l'ameublement traditionnel et en adhérant à une mutation vers les textiles à usage technique [7].

En conclusion, avec le développement des nouvelles technologies et le progrès de la science,

le secteur des textiles fonctionnels ou techniques reste un secteur porteur d'avenir aussi bien à l'échelle internationale qu'à l'échelle nationale.

II) Fonctionnalisation des surfaces textiles

Le textile peut être fonctionnalisé à tous les stades de sa transformation, en particulier en amont par les chimistes au niveau de la synthèse du polymère et de son filage et en aval par les ennoblisseurs avec divers traitements de surface des étoffes.

Nous pouvons distinguer trois stades de fonctionnalisation des textiles : sur la fibre avant sa transformation en étoffe textile, par la structuration du textile pendant les opérations de fabrication et sur la surface de l'étoffe textile.

II-1) Sur la fibre avant sa transformation en étoffe textile

Ce stade concerne seulement les fibres chimiques que l'on peut fonctionnaliser lors de leurs fabrications pendant les opérations de filage et de l'extrusion. La fonctionnalisation peut être obtenue de différentes façons :

-Par association de monomères spécifiques pendant le filage des fibres : Par exemple les fibres modacryliques présentent un très bon comportement à la flamme, contrairement aux fibres acryliques. Ce sont pourtant dans les deux cas des copolymères acrylonitrile-vinyle mais les modacryliques ont une proportion de vinyliques chlorés très supérieure. Certaines fibres polyesters peuvent être teintées avec des colorants cationiques, ce qui n'est pas le cas d'un polyester standard. Cette affinité différentielle est possible par l'apport de monomères anioniques dans la structure [8].

-Par incorporation en masse d'additifs spécifiques : Addition par exemples des charges, nanocharges, actifs microencapsulés et des molécules bioactives directement lors de filage des fibres.

-Par technique de filage : La technique la plus récente est l'électrofilage. L'électrofilage est une technique extrêmement polyvalente pour la fabrication des microfibres et des polymères naturels et synthétiques à l'échelle nanométrique de l'ordre de 5 à 500 nm [9]. Cette voie de production, récemment redécouverte, suscite l'intérêt de la communauté scientifique. Le principe de cette technique est basé sur l'étirage d'un jet de solution de polymère par le biais

de charges électriques [10]. Les applications potentielles de ces nanofibres sont dans le domaine de la filtration, la fabrication des pansements, l'ingénierie tissulaire, les nano composites et la médecine, etc [11-15]. Ceci est illustré dans la figure I-2 [16] par des nanofibres bioactives de verres utilisées en médecine obtenues par l'électrofilage du poly vinyle et du verre bioactif.

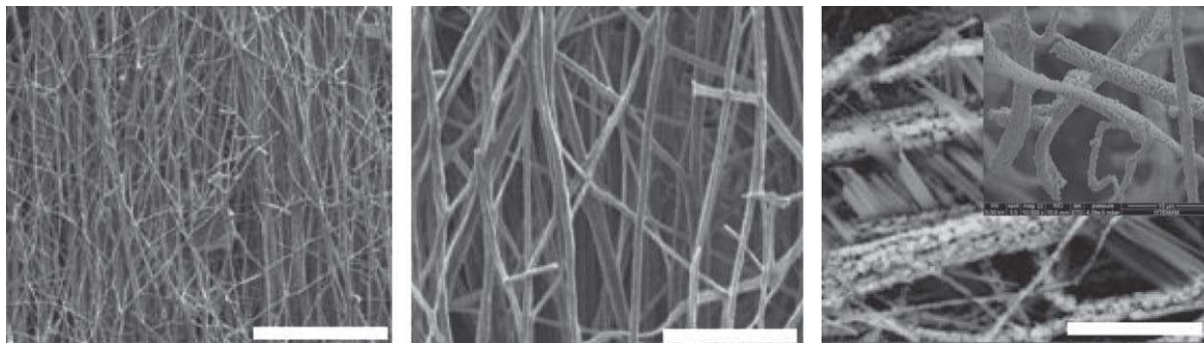


Figure I-2: Nanofibres de verre obtenues par électrofilage.

II-2) Par la structuration du textile pendant les opérations de fabrication

Cela est possible en travaillant sur de nouvelles architectures de textile. Nous pouvons citer l'exemple des tissus et des tricotés 3D qui sont des textures textiles tridimensionnelles constituées de fibres discontinues ou de fils continus disposés dans les trois directions de l'espace (figure I-3) [17-22]. Les textiles 3D peuvent être utilisés seuls, ou être imprégnés par des lubrifiants ou diverses résines, ou constituer la texture de renforcement d'un matériau composite, suivant les différentes fonctions recherchées : mécanique, étanchéité, renforcement, isolation, filtration, drainage ou protection balistique.

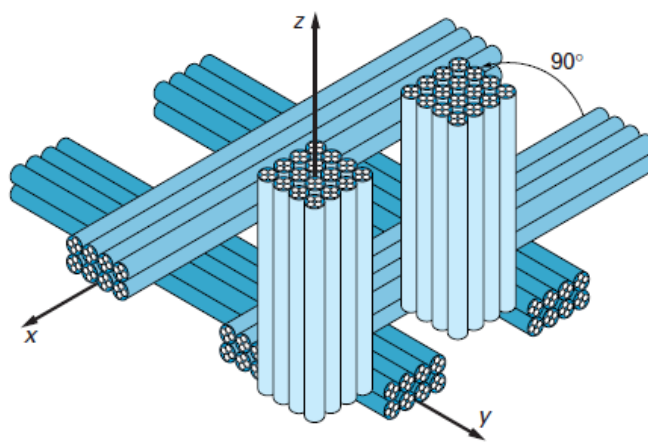


Figure I-3 : Disposition des fils dans un tissu 3D orthogonal.

II-3) Sur la surface de l'étoffe textile

La fonctionnalisation des surfaces textiles peut s'appliquer sur tous les types de fibres, sur toutes les étoffes textiles (non-tissé, tissu, tricot) et peut être réalisée facilement, même pour de petites fabrications. Le tissu peut être traité directement avec des molécules cibles lors de la teinture ou des traitements d'apprêts ou de finissage. Nous avons classé les méthodes de fonctionnalisation des surfaces des étoffes textiles en deux catégories :

- 1) Les méthodes traditionnelles telles que le calandrage, le sanforisage, le grattage, les techniques par épuisement et en plein bain.
- 2) Les méthodes émergentes telles que le greffage par polymérisation, les techniques d'enduction, les traitements plasma, les nanotechnologies, la microencapsulation et le processus sol-gel qui fera l'objet des travaux de cette thèse de doctorat.

II-3-1) Les méthodes traditionnelles

II-3-1-1) Le calandrage: Les effets de surface comme le lustrage et le lissage sont obtenus par cette technique. Le calandrage consiste à faire passer le textile entre deux ou plusieurs rouleaux durs. La dureté, la vitesse et la température des rouleaux sont les paramètres qui déterminent l'effet de surface désiré sur l'étoffe textile.

II-3-1-2) Le sanforisage : Le traitement consiste en l'élimination des tensions des fils produites lors des opérations de filature et de tissage et pendant les processus de finition. L'objectif du traitement est de stabiliser et pré-rétrécir les textiles de telle manière à éviter leur rétrécissement au lavage[23]. La figure I-4 illustre un exemple de Sanfor utilisé pour le traitement des textiles.

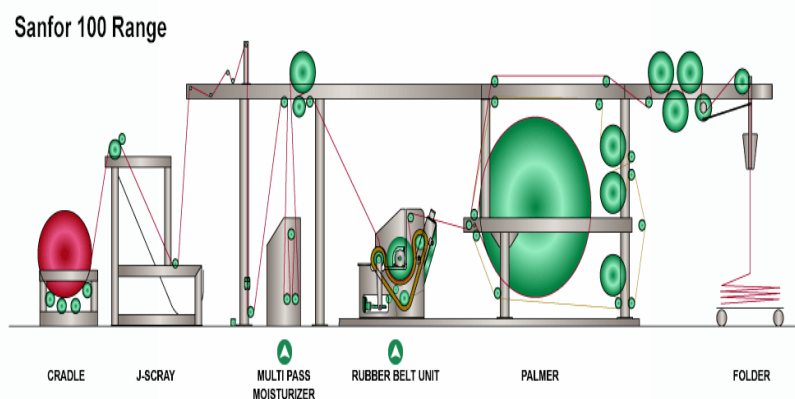


Figure I-4 : Image d'un Sanfor pour le traitement des surfaces.

II-3-1-3) Le grattage : Le grattage consiste à sortir du tissu des fibrilles ou des fragments des fils superficiels pour les emmener à la surface du tissu, modifiant ainsi ces caractéristiques superficielles et son pouvoir de rétention calorifique.

L'instrument de grattage est un rouleau garni d'aiguilles métalliques dénommées travailleurs. Ces travailleurs sont agencés sur un tambour rotatif, de façons alternées. C'est à dire que certains travaillent dans le sens du poil et d'autres à contre poil, leur vitesse de rotation étant différente (vitesse des contre poils supérieure à celle des poils).

II-3-1-4) Traitement par épuisement ou en plein bain : La technique en plein bain a pour principe de mettre en contact le textile et le bain contenant les produits utiles dans différents types de machines adaptées pour travailler la matière en fils, pièces, articles... Ces machines fonctionnent par circulation du bain au travers du textile, du textile dans le bain, ou les deux en même temps. Par exemple, on utilise des appareils à circulation de bain, communément appelés « autoclaves », qui peuvent traiter des pièces au large ou des bobines de fils. On peut travailler les pièces aussi en boyau sur des machines de type overflow. Dans ce cas, les produits chimiques utilisés doivent avoir de l'affinité pour la matière textile afin d'être adsorbés, puis diffuser et se fixer.

II-3-2) Les méthodes émergentes

II-3-2-1) Les techniques d'enduction

Aujourd'hui, les tissus enduits sont essentiellement des textiles revêtus avec des polymères. Les progrès dans la technologie des polymères et celle des textiles ont conduit à une croissance phénoménale des applications des tissus enduits pour des utilisations finales très diversifiées. Ainsi les tissus enduits ont occupé une place importante parmi les textiles techniques et sont l'un des procédés technologiques les plus importants pour l'industrie textile [24].

L'enduction est une combinaison de différentes propriétés des couches que compose le système (tissu + polymère). Autrement dit, la couche textile confère en général au système les propriétés de résistance (à la déchirure et à la traction) et les propriétés d'allongement tandis que la couche de polymère permet de conférer des propriétés de résistance à la pénétration et à l'imperméabilité (aux liquides, aux gaz et à la poussière) et aussi d'améliorer la résistance à l'abrasion du tissu. Le textile enduit est donc un matériau composé de deux ou plusieurs

couches dont l'une est un tissu textile et l'autre est une couche de polymère continue. Les couches sont étroitement liées entre elles par l'ajout d'un adhésif [25].

L'enduction textile est principalement réalisée par l'application d'un liquide ou d'une pâte de polymère sur une surface textile. Cette opération est suivie d'une étape de séchage et de réticulation réalisée dans des fours spéciaux pour former le polymère sur la surface textile. Les polymères enduits sur les surfaces textiles sont : le caoutchouc, le chlorure de polyvinyle, le polyuréthane et les acryliques pour des applications dans le domaine de protection, la production des tissus imperméables et respirant, les cuirs synthétique, les tissus d'ameublement, les tissus conducteurs et aussi dans le domaine de l'automobile et du génie civil [26-32].

Il existe plusieurs méthodes de production d'une large gamme de tissus enduits ou lamellés. En général on distingue le «spread coating», le «dip coating», le «melt coating» et le laminage. Chaque méthode est choisie selon le type de polymère à appliquer.

II-3-2-2) Greffage chimique par polymérisation

Le greffage chimique par polymérisation est une technique très utilisée pour la modification des surfaces textiles. Le principe consiste à déposer d'une manière covalente une couche fine de polymère sur le textile pour lui conférer de nouvelles propriétés. Le greffage peut se faire selon deux approches : Le "grafting to" et le "grafting from" [33]. Dans l'approche du "grafting to" le polymère réagit avec une fonction présente sur la surface à modifier. Dans l'approche du "grafting from" la polymérisation est initiée à partir d'un initiateur préalablement greffé sur la surface à modifier et le polymère croît sur la surface (figure I-5).

Les polymères qui sont appliqués sur le textile par ces techniques de greffage sont très nombreux, ce qui explique la diversité des propriétés conférées à la surface textile par cette technique. En effet, les propriétés de lavage et d'usure ont été améliorées par le greffage des polymères vinyliques comme le méthylolacrylamide (NMA). La polymérisation du NMA est réticulée par le formaldéhyde et la diméthyléthylène urée et amorcée par l'exposition du coton à des radiations UV [34, 35]. Les polymères vinyliques ont été aussi utilisés avec les amines pour l'amélioration de l'absorption de l'humidité des fibres en coton [36]. Pour le même objectif, en plus des propriétés hydrophiles, l'acide acrylique a été greffé sur des textiles

exposés à un traitement plasma non thermique. Il devient ainsi possible d'éliminer la sueur du tissu de manière efficace en utilisant des vêtements fonctionnels qui sont hydrophiles sur le côté intérieur et hydrophobes sur le côté extérieur (figure I-6) [37]. D'autres monomères comme l'hexaméthylsiloxane, le trifluoroéthyl méthacrylate, l'hexaméthylène diamine, le chlorure de diallyldiméthylammonium et le N,N-diméthyl di(acryloyloxyéthyl) phosphoramidate ont été aussi utilisés pour développer des textiles hydrophobes, antibactériens et retardateurs de flamme [38-41].

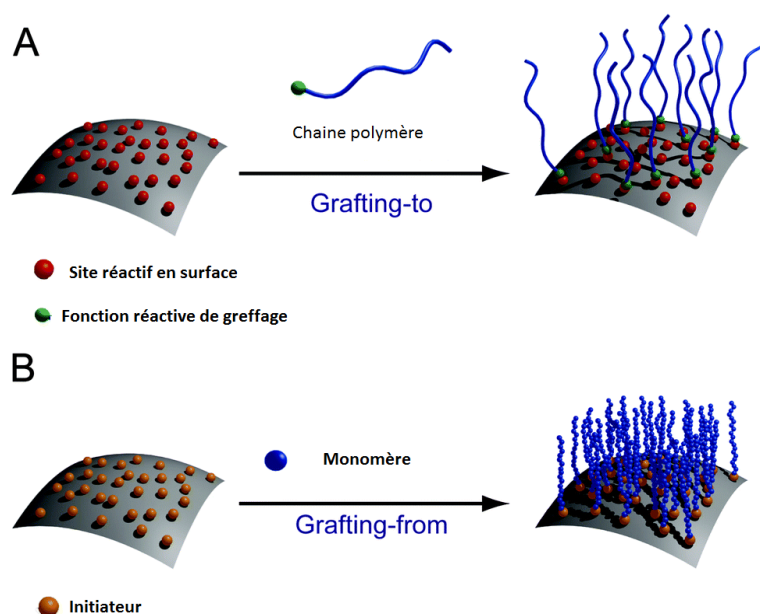


Figure I-5: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par le «grafting to» et «grafting from».



Figure I-6 : Tissu militaire hydrophile sur la face intérieure et hydrophobe sur la face extérieure.

II-3-2-3) Les traitements plasma

Un plasma est un gaz ionisé composé d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. Le traitement plasma est une technologie très utilisée dans plusieurs industries, la plus connue est celle de la fabrication des dispositifs semi-conducteurs pour les ordinateurs. Cette technologie trouve aussi son extension vers d'autres secteurs tels que l'automobile, le textile, l'emballage alimentaire, le biomédical et l'énergie solaire. On distingue deux catégories de plasmas selon le degré d'ionisation du gaz, à partir duquel ils sont élaborés : les plasmas chauds et les plasmas froids. Dans le plasma chaud des températures de l'ordre de 1000 K sont atteintes, c'est pour cela qu'ils ne sont pas adaptés pour le traitement des surfaces textiles. Quand aux plasmas froids, ils sont maintenus à des températures ambiantes, ils peuvent donc être appliqués avec succès à des matériaux textiles. Le principe consiste à passer la surface textile par une zone plasma comme illustré dans la figure I-7.

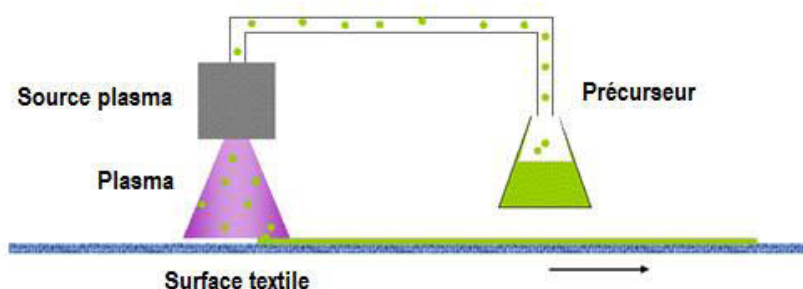


Figure I-7: Principe du traitement plasma pour les textiles.

En variant le gaz et éventuellement le précurseur utilisé, il est possible de modifier la surface des textiles afin de lui conférer des propriétés antibactériennes[42-47], hydrophobes[45, 48-53] et hydrophiles, retardatrices de flamme [54-56] et protectrices anti-UV[57].

II-3-2-4) La micro encapsulation

La microencapsulation est une technologie originaire des industries papetières et pharmaceutiques. Aujourd'hui elle attire l'intérêt d'un grand nombre d'autres industries y compris celle du textile. La microencapsulation trouve son potentiel dans l'amélioration des

performances des surfaces textiles notamment dans la libération contrôlée des parfums ou des médicaments ainsi que l'amélioration des stabilités contre les facteurs externes tels que les agents oxydants et la lumière .

Les microcapsules sont des petites particules constituées d'un agent actif appelé noyau et qui est entouré par une membrane polymérique appelée coque figure I-8 [58].

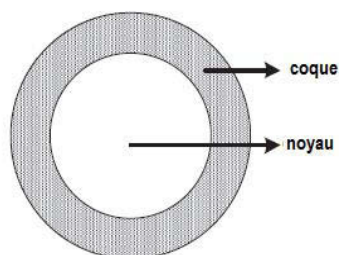


Figure I-8: *Forme d'une microcapsule.*

Les capsules sont des particules dont la taille s'échelonne entre un micron et un millimètre. Aussi, plusieurs chercheurs ont classé les capsules de taille inférieure à 1 picomètre comme des nano capsules et de celles supérieure à 0,01 micron comme des microcapsules. Les microcapsules commercialisées sont en général d'un diamètre entre 3 à 8000 pm.

Les procédés de microencapsulation sont très variés, ils sont répartis en 3 grands groupes :

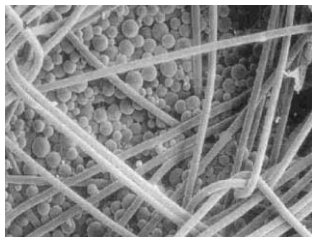
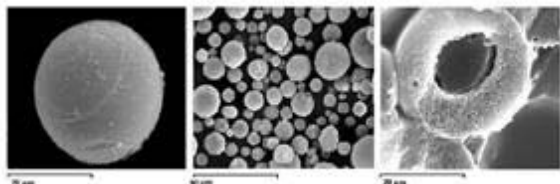
Procédés physico-chimiques : coacervation simple et complexe, évaporation-extraction du solvant, gélification thermique [59].

Procédé physiques : technique de pulvérisation (spray drying, spray coating), lit d'air fluidisé, filature par rotation de disque «spinning rotating disc».

Procédé chimiques : polymérisation in-situ, polycondensation interfaciale, polycondensation à l'interface.

Les méthodes les plus utilisées pour la préparation des microcapsules adaptées pour les textiles sont les méthodes de séparation de phase (Coacervation et polymérisation in-situ)

et les processus de filature par rotation de disc [60]. Les microcapsules ainsi obtenues peuvent être appliqués aux textiles par foulardage, enduction, pulvérisation ou immersion. Pour toutes ces méthodes un liant est nécessaire. Il peut être à base d'acrylique, de polyuréthane, de silicone ou de l'amidon...etc. Son rôle est de fixer les capsules sur le tissu et à les maintenir en place pendant les opérations de lavage et contre l'usure [61-63] . Les microcapsules peuvent être appliquées sur toutes les matrices textiles à savoir: la soie, le coton, les fibres synthétiques... etc., et peuvent contenir des parfums, des colorants, des agents antimicrobiens, des matériaux à changement de phase, des vitamines, des huiles essentielles, des médicaments et d'autres substances [64]. Le tableau I-1 regroupe l'ensemble des applications des microcapsules en textile.

Applications	Exemples des composés utilisés
<p>Textile à changement de phase : ce sont des textiles qui ont la faculté de stocker ou de transférer de l'énergie sous forme de chaleur. Leur utilisation remonte à 1980 par la NASA dans le but d'intégrer des barrières thermiques dans les combinaisons spatiales. La figure I-9 présente des microcapsules greffées sur des fibres textiles [65].</p>  <p><i>Figure I-9: Microcapsules greffés sur des fibres textiles.</i></p>	<p>Les alcools polyhydriques (2-amino-2-méthyl-1, 3-propanediol), la cire de paraffine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$), les Polyéthylènes glycols (poly (tétra méthylène glycol) (PTMG)), les hydrocarbures linéaires, les acides gras (laurique-myristique), les sels inorganiques hydratés ($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)[66-75]</p>
<p>L'aromathérapie textile: la microencapsulation est une technique très efficace qui permet de greffer des fragrances et des huiles essentielles sur des surfaces textiles (figure I-10). L'objectif est d'avoir des textiles parfumés, antistress et relaxants [76, 77].</p>  <p><i>Figure I-10 : Image MEB des microcapsules en vanilline.</i></p>	<p>Vanilline, menthe poivrée, fragrance de pomme, citron, Méthylcétone cédryle, dihydrojasmonate de méthyle encapsulés dans des capsules en polyuréthane/urée [78-83].</p>


<p>Ces substances que contient la microcapsule sont libérées dans le textile par des actions mécaniques comme l'abrasion, la déformation ou la friction (figure I-11).</p>  <p>Figure I-11 : Schéma représentatif du principe de relargage d'un agent actif dans la peau : (1) fibre textile (2)</p>	
<p>Retardateur de flamme: Par exemple des microcapsules contenant des agents retardateurs de flamme ont été appliquées sur des textiles en PES pendant leur filage et sur des textiles en coton par enduction.</p>	<p>Microcapsule de mélamine formaldéhyde ou de polyuréthane contenant le phosphate de diammonium et le poly (1,6-hexaméthylène adipate) [84-88].</p>
<p>Activité antibactérienne : des microcapsules élaborées par des techniques de coacervation et appliquées sur le textile par foulardage.</p>	<p>En utilisant des extraits de plantes de neem, de la marguerite mexicaine et de la gomme d'acacia comme matière de coque. Des microcapsules de gélatine de chitosane contenant l'huile de patchouli [89, 90].</p>

Tableau I-1 : Application des microcapsules en textile.


II-3-2-5) Les Nanotechnologies

Les nanotechnologies sont des technologies permettant la manipulation et la fabrication des matériaux de 1 à 100 nanomètres. Elles consistent au développement d'une nouvelle génération des matériaux par la compréhension, la manipulation et le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique. A l'échelle moléculaire les nanotechnologies peuvent être utilisées pour développer des textiles avec de nouvelles propriétés comme l'amélioration de la résistance à la traction des tissus, l'hydrofugation, la résistance à la flamme, les propriétés antibactérienne et autonettoyante, etc [91]. En effet, les progrès des nanotechnologies ont

induit de nouveaux challenges et d'énormes opportunités pour l'industrie textile. Elles peuvent être intégrées dans le domaine des textiles par différentes façons [92]:

- 1) Par la production des nanofibres : ce sont des fibres ayant une section à l'échelle nanométrique et pouvant avoir ou non une longueur nanométrique.
- 2) Par la production des nanocomposites : par l'incorporation de ces nanomatériaux dans les fibres.
- 3) En recouvrant des fibres avec des films : le revêtement peut avoir des dimensions nanométriques, ou bien peut être simplement un «transporteur» pour les nanoparticules.
- 4) Par l'incorporation de membranes nanométriques dans la structure des tissus.

Le tableau I-2 regroupe quelques exemples d'applications des nanotechnologies dans le domaine des textiles.

Applications	Nanotechnologie
<p>Propriétés autonettoyantes et activités antimicrobiennes. La figure I-12 illustre l'efficacité antibactérienne de différents tissus en PET contenant des nanoparticules d'argent contre le staphylococcus aureus [93].</p>  <p>Figure I-12 : Activité antibactérienne des tissus en PES contenant des nanoparticules d'argent.</p>	<p>Nanoparticules d'argent (Ag), Ag/TiO₂, le chitosane, le palladium, l'or, le ZnO, les nanoparticules des sels d'ammonium quaternaire et le lysozyme.[93-120]</p>

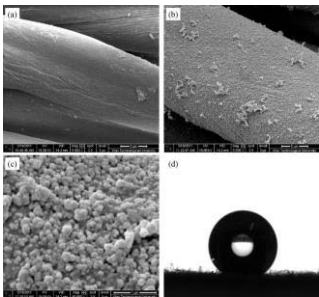
<p>Propriété d'hydrofugation comme illustré dans la figure I- 13 : tissu en coton hydrophobe traité par des nanoparticules de silice [121] :</p>  <p>Figure I-13 : Des nanoparticules de silice greffées sur des tissus en coton</p>	<p>Des particules de silice à base de (heptadécafluoro-1,1,2,2-tétradécyl) triéthoxysilane, -aminopropyl triéthoxysilane et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane [122-128].</p>
<p>Protection anti-UV.</p>	<p>Nanoparticule de ZnO [129, 130], Al₂O₃[131] et Ag / TiO₂ [132-134].</p>

Tableau I-2 : Quelque application des nanotechnologies dans la surface des textiles.

II-3-2-6) Sol-Gel

1) Généralités sol-gel

1-a) Le processus Sol-Gel

La technique sol-gel est un procédé à basse température en solution liquide pour la synthèse des matériaux qui sont totalement inorganiques ou à la fois organiques et inorganiques. Le procédé est basé sur l'hydrolyse et la condensation de composés organométalliques. La réactivité des solutions à température ambiante permet, entre bien d'autres exemples, l'assemblage moléculaire d'objets hybrides organiques et minéraux, ou encore de revêtir des supports à faible tenue thermique tel que les supports textiles à base de fibres naturelles et/ou synthétiques.

Généralement il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont:

Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. Elle permet la synthèse des films poreux et fragiles (figure I-14).

Voie métallo-organique ou polymérique : Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Des alcoxydes métalliques dont la formule générique est $M(OR)_n R'_y$, où M désigne un atome métallique de valence n ($n = 4$ pour $M = Si$), R un radical alkyl (C_xH_{2x+1}), OR un groupe alcoxy et R', éventuellement, des groupes organiques additionnels non réactifs par voie sol-gel. Cette voie permet la synthèse des films denses et résistants. C'est pour cela que nous avons opté pour cette voie en utilisant des alcoxydes de silicium organiquement modifiés ou organosilanes.

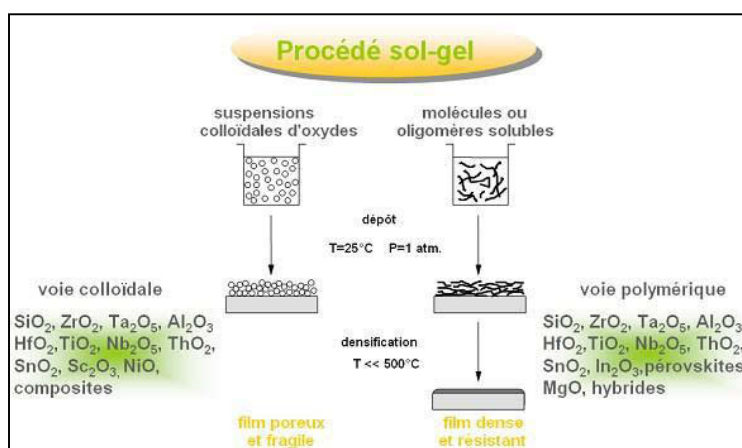
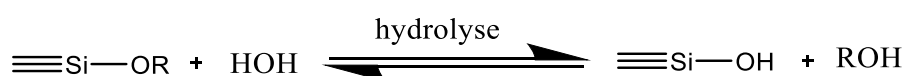


Figure I-14 : Les deux voies de synthèse dans le processus sol-gel.

1-b) Réactions chimiques

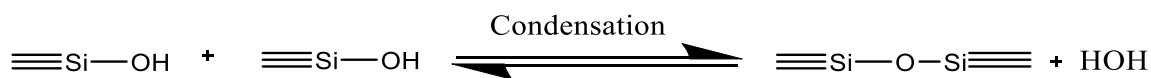
Ce travail de thèse de doctorat concerne les matériaux hybrides organo-minéraux de type silicate. Les mécanismes de base du procédé sol-gel à partir des alcoxydes de silicium sont décrits ci-dessous. Le principe du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. L'élaboration de ces réseaux à partir des alcoxydes de silicium se déroule via des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces deux réactions ont lieu simultanément dans la solution. Dans la plupart des situations, la condensation intervient avant que l'hydrolyse soit complète.

La réaction d'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un groupe $-OR$ par un groupe $-OH$ (équation 1).

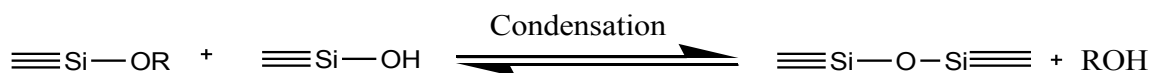


Équation 1

La condensation est une réaction de substitution nucléophile qui se produit lors de l'élimination de H₂O ou de ROH. C'est une étape de propagation pendant laquelle les monomères hydrolysés forment un réseau polymérique inorganique. La condensation des groupements hydrolysés peut se faire à partir de deux groupements alcool avec formation d'eau (équation 2) ou entre un produit hydrolysé et une fonction alcoxy avec formation d'alcool (équation 3).



Équation 2



Équation 3

Ces réactions, provoquent l'accroissement continu de la viscosité de la solution. Celle-ci passe progressivement à l'état de «sol», c'est-à-dire d'une dispersion colloïdale d'oligomères, puis à l'état de «gel», réseau tridimensionnel de molécules dans les pores duquel le solvant et les produits des réactions sont emprisonnés. L'étape suivante du procédé consiste à sécher le gel par chauffage, c'est-à-dire à évaporer la phase liquide retenue dans ses pores.

1-b-1) Les paramètres de synthèse

Plusieurs recherches ont montré que la variation des conditions de la synthèse sol-gel (température, catalyse, concentrations des réactifs ...etc.) cause des modifications de la morphologie des polysilicates. Parmi les paramètres qui ont une influence directe sur la qualité du sol nous pouvons citer :

La catalyse

La catalyse acide ou basique, par adaptation du pH de l'eau d'hydrolyse, permet de contrôler la cinétique des réactions et la morphologie des produits obtenus (figure I-15). Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation. Un fort taux d'hydrolyse conduit à la

libération rapide des monomères M-OH, lui favorise la croissance du réseau et conduit à la formation des particules peu ramifiées et des polymères linéaires comme les films denses et les fibres continues. Un pH basique qui favorise la condensation et les monomères sont donc libérés progressivement laissant le temps de former des espèces très ramifiées et des particules colloïdales denses, ce qui conduit à la formation des poudres, des nanoparticules et des films poreux [135].

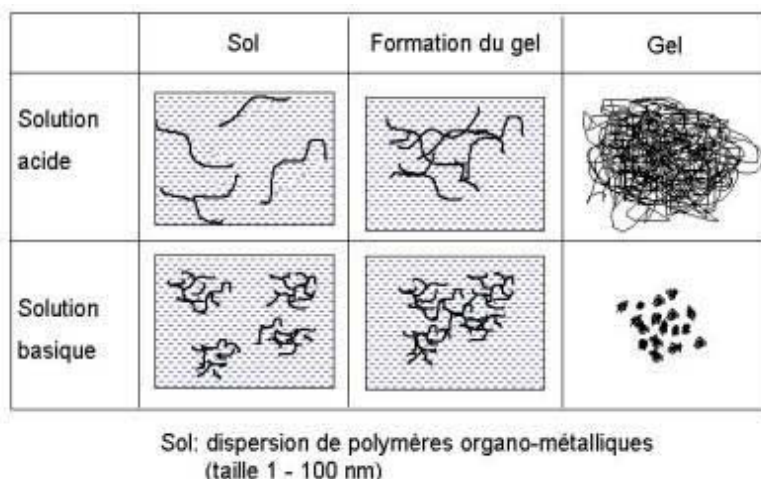


Figure I-15 : L'influence du pH des sols sur la morphologie des produits obtenus.

Le taux d'hydrolyse W (moles d'eau rajoutées par mole de métal)

Ce paramètre est l'un des plus importants, parmi ceux ayant une influence sur l'aspect final du matériau. La quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées :

$W < 1$: formation de clusters. La condensation est gouvernée par la formation de ponts μOR et $\mu\text{-oxo}$.

$W \gg 10$: tous les groupes alcoxy sont substitués et un réseau d'oxyde est ainsi formé. De plus, la constante électrique élevée du milieu aqueux conduit à une dissociation acide ou basique des groupes OH de surface, ce qui favorise la formation de gels identiques à ceux qui sont obtenus à partir des solutions aqueuses.

Entre ces deux extrêmes, les groupements alcoxy ne sont pas complètement hydrolysés. Ils restent fixés au réseau oxyde formé conduisant à la formation des oxopolymères. Ces espèces polymériques sont des précurseurs souhaitables pour le dépôt des films minces. Une bonne adhésion aux substrats oxydes est obtenue par la condensation entre les ligands -OR restants et les groupements hydroxyle à la surface des substrats.

Les solvants et la dilution

Ils favorisent la miscibilité du précurseur. Ils permettent d'obtenir une solution homogène et de ralentir les réactions de condensation. Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). Généralement, pour solvater les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools, sont utilisés. Les solvants ont un impact sur la viscosité du sol et les forces de tensions superficielles, mais aussi sur les propriétés de l'oxyde telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

2) Sol-Gel et textiles

La technologie sol-gel a été appliquée dans divers secteurs depuis des décennies. Elle a été développée au cours des 40 dernières années comme une alternative pour la préparation des verres et des céramiques à des températures beaucoup plus basses. Le premier brevet basé sur la technologie « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [136]

Actuellement le procédé sol-gel connaît un immense développement accompagné par des applications industrielles très importantes. La principale utilisation des revêtements sol-gel est de conférer de nouvelles fonctionnalités à une surface (coloration, antireflet, absorption des UV, isolation, auto-nettoyage,...etc.). D'ailleurs, la chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein du même matériau, des espèces minérales et organiques. Ces matériaux hybrides connaissent un développement important et portent des noms variés tels qu'ORMOSIL (ORganically MOdified SILicate), ORMOCER (ORganically MOdified CERamics), CERAMER (CERamic polyMER) ou POLYCERAM (POLYmer CERAMic)[137].

Les domaines d'application du procédé sont très nombreux. Par exemple, en métallurgie, les films d'oxyde obtenus par voie sol-gel ont un intérêt potentiel pour la protection des métaux contre la corrosion en raison de l'inertie chimique et thermique du réseau d'oxyde minéral et de l'effet barrière du dépôt sol-gel qui limite l'accès des espèces agressives de l'environnement (H_2O , ions...) sur le substrat métallique. Les couches optiques et protectrices, les membranes, les matériaux ferroélectriques, super conducteurs, ou électro-

optiques, les capteurs et les guides d'ondes optiques, sont aussi des produits élaborés par le processus sol-gel.

En plus des applications dans des domaines aussi différents que l'optique, les céramiques de hautes performances, l'électronique ou encore le biomédical, la chimie sol-gel investit aussi les procédés de traitement des textiles. Avant de parler des applications du procédé dans le domaine des textiles, nous avons tout d'abord présenté les méthodes de réalisation des dépôts sol-gel sur les surfaces textiles.

a) Revêtement des surfaces textiles

La réalisation de dépôts sur des substrats de formes et de natures variées se fait principalement par des méthodes de trempage-retrait (dip-coating) et d'enduction centrifuge (spin-coating) (figure I-16). Ces techniques sont utilisées à température et pression ordinaires et le contrôle des épaisseurs est réalisé en faisant varier la vitesse de dépôt ou la viscosité des sols [137].

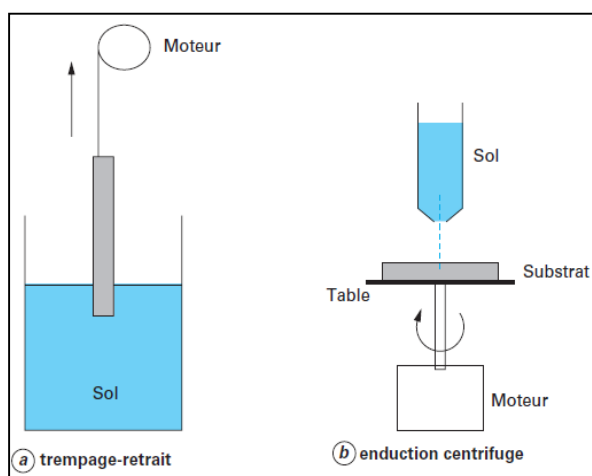


Figure I-16 : Principe des techniques de trempage-retrait (dip-coating) et d'enduction centrifuge (spin-coating).

Dans le domaine textile, la technologie usuelle d'application des apprêts chimiques consiste en une opération continue par imprégnation des tissus suivie d'un séchage et d'un éventuel traitement thermique. L'imprégnation s'effectue généralement au moyen d'un foulard. Les opérations de séchage et de traitement thermique sont réalisées, à de rares

exceptions ,en rame ,instrument qui permet le maintien de la largeur de la nappe textile, donc la mise en laize finale[23].

En ennoblissement textile, le foulard est l'accessoire de la machine de teinture au large le plus courant. Nous pouvons teindre en continue ou en discontinue. Pour cela, la classe de colorant et les machines situées en aval sont déterminantes. Un autre critère concerne le choix du procédé. Les noms des procédés commencent avec le mot «PAD» (foulard) et sont complétés par le système de fixation. Par exemple «Pad-steam» pour la fixation dans un vaporiseur, «Pad-Jig» pour le développement dans le jigger. «Pad-roll»: foulard +stockage à chaud. «Pad-Batch»: foulard+stockage à froid. «Pad-dry-cure»: foulardage ou imprégnation et exprimage+séchage+cuisson.

Le foulard est une machine simple qui se compose de deux rouleaux qui sont pressés l'un contre l'autre par un système pneumatique mécanique ou hydraulique. Le bain se trouve dans une cuvette appelée bacholle. Les utilisations du foulard sont multiples, car avec un foulard nous pouvons teindre, apprêter, fonctionnaliser,...etc. (figure I-17).

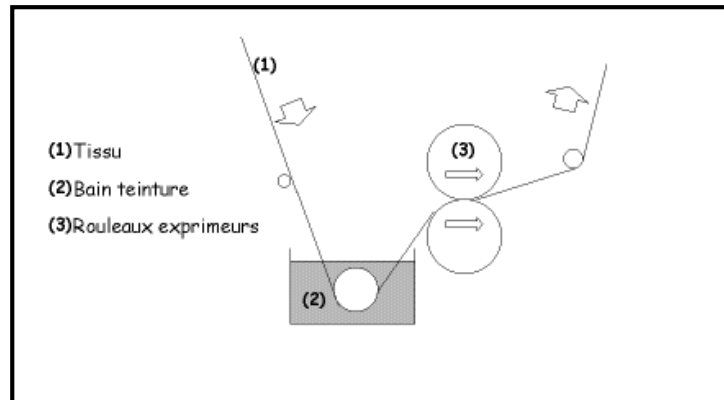


Figure I-17 : Foulard à bain unique.

Les calculs sur le foulard sont principalement le «Pick-up» et le «add-on». Le «Pick-up» ou le pourcentage de rétention est la quantité de solution qui est laissée sur le textile après qu'il est passé au foulard. Ce pourcentage est calculé par la relation suivante:

$$\text{Pick-up}(\%) = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids sec}}{\text{Poids sec}} \times 100$$

Cette quantité de solution restée sur le tissu est influencée par trois facteurs qui sont:

1-La pression sur les rouleaux.

2-La construction du tissu (la solution qui reste entre les fils ou les fibres).

3-La nature absorbante de la fibre.

Le «add-on» est la proportion des produits chimiques laissés sur le tissu une fois le traitement terminé, le tissu séché et cuit, ce qui implique que les propriétés de ce tissu sont changées. [138]Ce pourcentage est calculé par la relation suivante :

$$\text{Add-on(\%)} = \frac{\text{Poids final du tissu apprêté-poids original.}}{\text{Poids sec.}} \times 100$$

b) Application dans le domaine textile

La transposition de la chimie sol-gel à des procédés textiles est actuellement envisagée [139] afin de conférer des propriétés innovantes au textile ou de remplacer des procédés devenus trop coûteux ou polluants. La majorité des traitements sol-gel utilisés actuellement forment un film très mince à la surface des fibres (quelques nanomètres d'épaisseur), ce qui permet de conserver avantagement la souplesse, le toucher et l'aspect général du textile initial [140]. Le plus souvent, on utilise des alcoxy-silanes pour la fonctionnalisation des textiles. Ces précurseurs ne sont pas chers et ne modifient pas leur coloration, ce qui offre de nombreuses opportunités pour le développement des nouvelles fibres fonctionnelles utilisées dans plusieurs applications. Quelques objectifs de la fonctionnalisation sol-gel des textiles sont regroupés dans la figure I-18 [141].

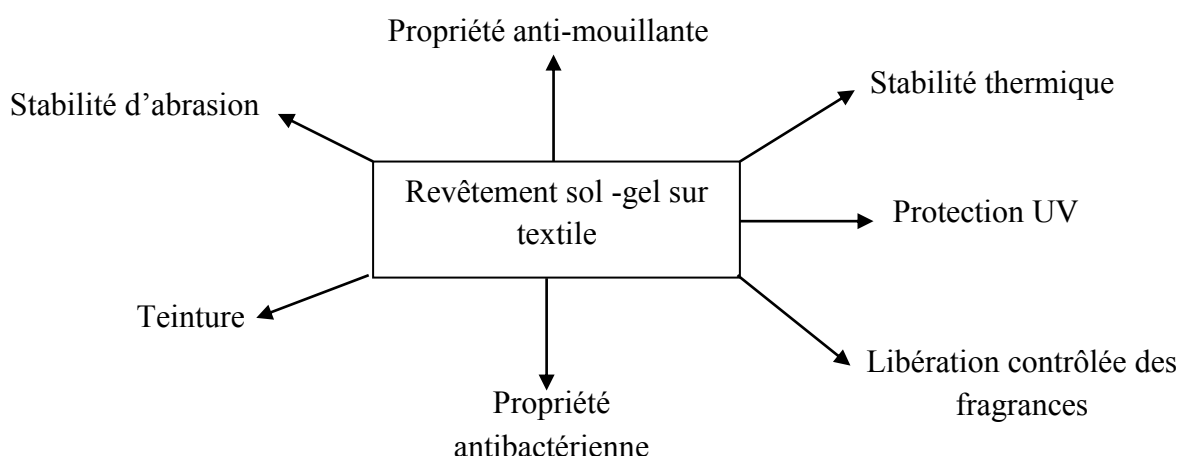


Figure I-18 : Objectifs de la fonctionnalisation sol-gel dans le textile.

b-1) sol-gel et propriété de non –mouillabilité

La propriété de non-mouillabilité est conférée au textile par l'application des alcoxysilanes fluorés ou modifiés par des chaînes alkyles [141-146]. Par exemple, B.MAHLTIG et H.BOTTCHER [141] ont développé des tissus hydrofuges via des revêtements sol-gel en utilisant des sols de silice pure et du 3-glycidoxypropyle (GLYEO) triéthoxysilane. Ces sols ont été modifiés par trois classes d'additifs: les alkyltrialcoxysilane, les dérivés du polysiloxane et les silanes fluorés. L'addition des polysiloxanes et des silanes fluorés dans des sols en GLYEO a conduit à une bonne imperméabilité des revêtements. Dans le cas des silanes fluorés, un angle de contact avec de l'eau de 128 ° et de 138 ° des tissus en polyamide et en polyester / coton a respectivement été déterminé. Dans le cas des alkyltrialcoxysilanes, les propriétés de non-mouillabilité ont été optimales par l'addition d'hexadécyltriméthoxysilane. En revanche l'utilisation d'additifs contenant une chaîne alkyle courte ne conduit pas à des bonnes propriétés de non mouillabilité.

b-2) Sol –gel et teinture

En plus de la fonctionnalisation, la technique sol-gel peut également être une alternative aux procédés de teinture traditionnelle des textiles. L'objectif est de développer des procédés de teinture optimisés et d'améliorer la qualité des nuances. La teinture sol-gel est en effet effectuée par l'intégration des colorants traditionnels dans un réseau de silice pendant la préparation du sol. Ce dernier peut être déposé sur le textile par le processus «Pad-Dry-cure».

D'après la littérature, la teinture sol-gel présente plusieurs avantages parmi lesquels on peut citer l'amélioration des résistances aux lavages et à la lumière pour les textiles teints [147]. Dans ce contexte, les résistances aux lavages ont été très améliorées dans le cas des colorants chargés positivement [148]. Cela est principalement dû aux interactions électrostatiques entre ces colorants et la silice chargée négativement, contrairement aux colorants neutres ou chargés négativement qui ont une faible affinité à la silice.

Par ailleurs des recherches avec les colorants réactifs, qui forment des liaisons covalentes avec les fibres cellulosiques, ont été menées [149]. L'étude des mécanismes de

teinture avec le rouge «Red B-3BF» a montré que l'épuisement des bains et la fixation des colorants en utilisant le processus sol-gel sont meilleurs que ceux des procédés traditionnels. En effet les teintures sol-gel s'effectuent rapidement pendant 30 min au lieu de 60 min, le temps nécessaire pour les teintures dans le cas des procédés traditionnels[150].

b-3) Sol-gel et activité antibactérienne

Un textile antibactérien permet de prémunir contre toute allergie et infection. La fonction antibactérienne ou antifongique assure que la croissance des micro-organismes sur fibres textiles soit inhibée. Les textiles antibactériens peuvent être obtenus par différentes méthodes de fabrication et de fonctionnalisation. Généralement, on distingue deux méthodes de fonctionnalisation antibactérienne [151]:

Traitement dans la masse des fibres :

La technique consiste à inclure directement lors du filage de la fibre (dans le polymère visqueux en fusion) une molécule biocide. Mais, cette technologie n'est valable que pour les fibres artificielles ou synthétiques. Elle nécessite des fabrications importantes et un agent actif capable de supporter le processus industriel, car il y a des contraintes thermiques, de mélange et de compatibilité chimique.

Traitement en surface :

Cette technique consiste à effectuer un traitement d'apprêt, à la surface de l'étoffe. C'est la technique la plus utilisée, car elle peut s'appliquer sur tous type de fibres, sur tout type de support (non-tissé, tissu épais) et peut être réalisée facilement, même pour de petites fabrications. Le tissu est traité directement avec des molécules biocides par foulardage, lors de la teinture ou des traitements d'apprêts ou de finissage. Parfois, au lieu de foularder, on utilise d'autres processus comme le léchage ou la pulvérisation [152]. Le processus sol-gel est aussi utilisé. Les principales molécules antibactériennes utilisées dans le processus sol-gel sont regroupées dans le tableau I-3.

Précurseur	Activité
Chlorure d'argent (AgCl) [153-155]	Composé antimicrobien pour les tissus en coton contre les champignons, Aspergillus Niger et Chaetomium globosumwhile de la

	bactérie Escherichia coli(+)
*3-Glycidyloxypropyltriethoxy silane (GLYEO) modifié par des composés en argent. *Hexadecyl triméthyl-ammonium p-Toluol sulfonate (HTAT) des composés en cuivre [156]	Composés antimicrobiens pour les tissus en viscose contre les champignons (Aspergillus Niger) et les bactéries comme (Bacillus subtilis et Pseudomonas putida).
Huiles naturelles comme huile de primevère et de périlla [157]	Tissu hydratant pour la peau.
Eucalyptol, camphre et le menthol	Textiles pour le traitement des problèmes respiratoires.
Fluoroalkyl-siloxane (FAS) et Chlorure d'ammonium 3-(triméthoxysilyl)-propyldiméthyl-octadecyl (SiQAC) [158, 159]	Composés antimicrobiens oléophobes et hydrophobes pour les tissus en coton.
Nanoparticule d'oxyde de Zinc [160]	Auto-nettoyage pour les fibres cellulosiques.
Oxyde de titane [161, 162]	Protection UV et propriétés auto-nettoyante et antimicrobienne pour textile.
Capsaïcine [163]	Activité antimicrobienne pour la laine.
Chitosan [164]	Activité antimicrobienne pour la laine.

Tableau I- 3 : Les précurseurs antibactériens utilisés dans la fonctionnalisation sol-gel des textiles.

b-4) Sol-gel et ignifugation

La majorité des retardateurs de flammes actuelles pour les textiles découlent des développements chimiques avant 1980. La période entre 1950-1980 était la période d'or de la recherche dans le domaine des retardateurs de flamme [165]. Les principaux exemples de retardateurs de flamme appliqués pour les textiles pendant cette période sont les suivants: les phosphates d'ammonium et les mélanges avec d'autres sels, tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium, oxyde halo-organique d'antimoine-III pour les fibres cellulosiques, zirconium et les complexes de titane d'hexafluorure d'anhydride tétrabromophtalique pour la laine et les organophosphonates cycliques pour les polyesters, etc. Ces précurseurs sont appliqués sur le textile par foulardage, pulvérisation, ainsi que par immersion et séchage.

D'après la littérature, des traitements sol-gel ont été réalisés en particulier sur les tissus en coton, afin de former une barrière de silice isolante à la chaleur et à la diffusion de

l'oxygène, ce qui empêche la combustion du coton favorisant ainsi la carbonisation de la cellulose [166].

b-4-1) Le mécanisme de pyrolyse des fibres cellulosiques

D'après une étude menée par D.PRICE et al [167] la pyrolyse des fibres cellulosiques peut être décomposée en trois étapes comme illustré dans la figure I-19.

L'étape I se situe entre 300 et 400°C et implique deux voies compétitives qui sont le dégagement des produits volatiles et la carbonisation des produits aliphatiques. La seconde étape correspond à la conversion des produits aliphatiques carbonisés en aromatiques produisant le monoxyde et le dioxyde de carbone. La troisième étape correspond à l'oxydation des produits carbonisés.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé des textiles en coton fonctionnalisés par des liquides ioniques en utilisant des revêtements sol-gel. Mais avant tout qu'est ce qu'un liquide ionique? Quelle sont les propriétés et les applications de ces composés ? Quelles sont leurs applications dans le domaine textile?

Les réponses à ces questions feront l'objet des prochains paragraphes.

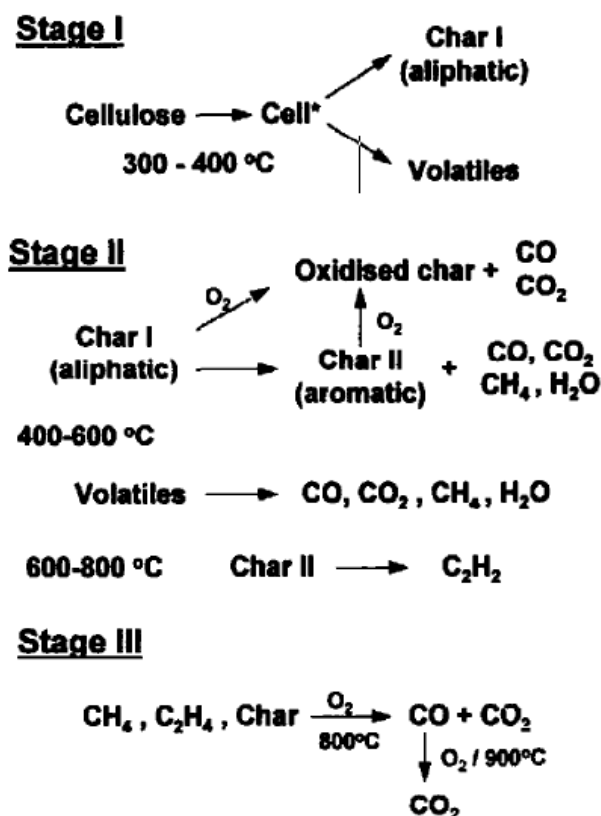


Figure I-19: Les trois étapes de dégradation des tissus en coton.

3) Les liquides ioniques

Définition et historique

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels d'onium dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. Les sels d'onium sont des composés formés par l'association d'un anion ou d'un cation, dont l'un des deux au moins est organique. La limite de 100 °C n'a de pertinence que de point de vue historique. Un grand nombre des liquides ioniques sont liquides à température ambiante.

Les liquides ioniques appartiennent à plusieurs familles chimiques : les plus anciens sont les chloroaluminates qui sont liquides à température ambiante. Au début du 19^{ème} siècle, le premier liquide ionique synthétisé fût l'heptachlorodialuminate formé lors des réactions de Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl_3 [168]. Ensuite des chloroaluminates associés à des cations imidazolium ont été synthétisés et utilisés dans la fabrication des batteries. Cependant, ces derniers composés sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent ce qui a limité leur champ d'application. Au début des années 1990 des liquides ioniques insensibles à l'eau ont été synthétisés. Les plus récents et les plus intéressants sont les N,N-dialkylimidazolium, les alkylphosphonium ou les alkyropyridinium (figure I-20) pour lesquels divers anions inorganiques ($\text{X} : \text{Cl}^-$, PF_6^- , ...) ou organiques (triflate, tosylate, bistriflimides, ...) peuvent être envisagés [169].

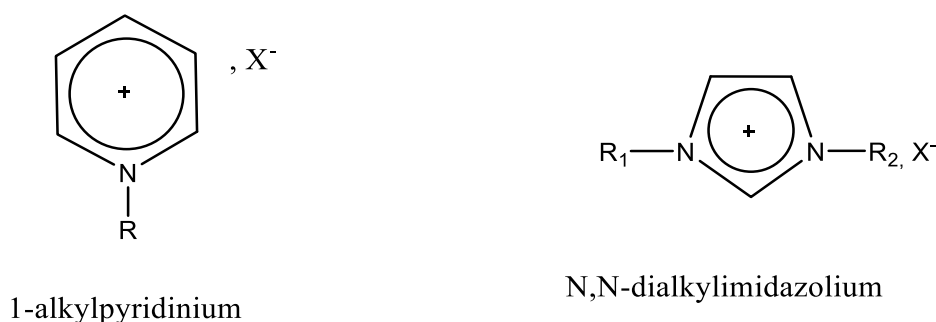


Figure I- 20 : Les liquides ioniques les plus récents.

Il existe de ce fait un très grand nombre de familles de dialkylimidazolium, pour lesquelles les propriétés physico-chimiques peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés.

Synthèse des liquides ioniques

Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LIs dérivés d'imidazoliums. La synthèse de ces LIs s'effectue en deux étapes[170] :

- La quaternisation du noyau imidazole.
- L'échange d'anion.

Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazolium désirés (figure I-21).

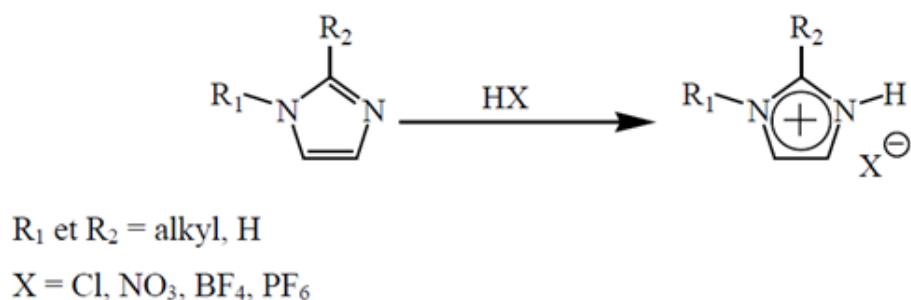


Figure I- 21 : Protonation des imidazoles par un acide.

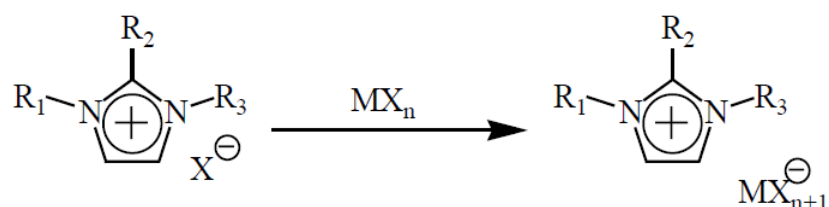
La réactivité des halogénures d'alcane croît dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne peuvent pas être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toute trace d'eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible.

Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

* Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique (figure I- 22).



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

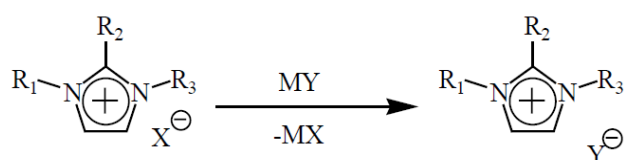
$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

Figure I- 22 : Formation d'un contre -ion métallique à partir d'un halogénure d'imidazolium et d'un acide de Lewis.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en condition anhydre.

* Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazolium avec un autre sel inorganique (figure I-23) :



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

Figure I- 23: Réaction d'échange d'anion des sels imidazolium avec un autre sel inorganique.

Cette réaction conduit aux LIs avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient principal de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination des LIs. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage des LIs.

Les LIs obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

a) Propriétés et Applications

Aujourd'hui, les liquides ioniques font l'objet de plusieurs recherches en raison de leurs propriétés chimiques uniques. Les liquides ioniques sont des sels et par conséquent leur pression de vapeur saturante est très faible [171]. Cela se traduit en pratique par une impossibilité de les faire évaporer, ce qui permet une récupération aisée des produits finaux par distillation, sans dégradation ni perte des solvants. De ce fait l'emploi des liquides ioniques contribue à la diminution des pollutions atmosphériques et les quantités des effluents à gérer. C'est pour cela qu'ils appartiennent à la catégorie dite de «la chimie verte». Les liquides ioniques ont aussi des propriétés physico-chimiques importantes telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique et leur grande viscosité. De plus, les propriétés physiques et chimiques des LIs sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LIs sont souvent considérés comme des solvants modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées comme les batteries thermiques, l'électrochimie, la synthèse organique [172], inorganique et enzymatique [173-176], la catalyse [177-181].

b) Liquides ioniques et textile

Dans les domaines des textiles, les liquides ioniques ont été utilisés pour éliminer les colorants des effluents de teinture [182-185]. Pour cet objectif des liquides ioniques comme le chlorure de poly(divinylbenzene-co-1-aminoéthyl-3-vinylimidazolium), le chlorure de pyridinium, le chlorure de 1-hydroxyéthyl-3-vinylimidazolium et le

divinylbenzène ont été utilisés. De plus, le nitrate de didecyldiméthylammonium a été introduit dans des tissus en lin afin de leur conférer des propriétés antifongiques très importantes [186]. Aussi, les liquides ioniques ont été utilisés comme retardateurs de flamme et ont fait l'objet de quelques brevets [187, 188]. En général leur application sur le textile se fait par épuisement. Plus particulièrement pendant les opérations de teinture [188]. Leur application sur les tissus par le processus sol-gel n'a jamais été décrite dans la littérature.

Conclusion

Cette première partie a permis d'aborder, au travers de la littérature, les diverses méthodes de fonctionnalisation des surfaces textiles. Nous les avons distinguées en deux catégories : les méthodes traditionnelles et celles les plus récentes. Nous avons également cité leurs domaines d'application et les précurseurs utilisés pour chaque méthode.

Cette approche bibliographique nous a montré que certaines méthodes nécessitent des technologies très avancées comme les traitements plasma.

D'après les différents auteurs, la fonctionnalisation des surfaces textiles permet de développer des textiles innovants ou intelligents avec de nouvelles fonctions comme : l'ignifugation, l'hydrofugation que nous avons développée dans le cadre de nos études en plus de la fluorescence via le processus sol-gel.

Références bibliographiques

- [1] P. Aldebert, Des textiles préhistoriques aux textiles intelligents ou 10 000 ans d'histoire de l'homme habillé, RCF (103.7), (2008) 1-4.
- [2] M. Grousson, Textiles : la révolution technologique, <http://www.savoirs.essonne.fr/thematiques/les-technologies/mecanique/textiles-la-revolution-technologique>, (2007).
- [3] C. Byrne, P. Consultant, Technical textiles market – an overview, , Handbook of technical textiles, Woodhead Publishing , (2000) 2.
- [4] S. Black, Types of smart medical textile, Smart textiles for medicine and healthcare:Materials, systems and applications,Woodhead Publishing, (2007) 3-25.
- [5] M.J. John, R. Anandjiwala, Surface modification and preparation techniques for textile materials, Surface modification of textiles, (2009) 1-23.
- [6] K.A. Yahia, B. Fernandes, E. Hirsch, MONTÉE EN GAMME ET INNOVATION :clés du succès pour le textile français et européen ?, les publications économique de COFACE, (2013) 9.
- [7] J. Consulting, Mutation du secteur textile marocain traditionnel vers le textile à usage technique, Rapport JST consulting, (2010) 4.
- [8] F. Roland, Les technologies de fonctionnalisation des textiles, L'actualité chimique N° 360-361, (2012) 22.
- [9] E. Smit, U. Buttner, R.D. Sanderson, Continuous yarns from electrospun nanofibers, Nanofibers and nanotechnology in textiles,Woodhead Publishing, (2007) 45-67.
- [10] L. Wang, A.J. Ryan, Introduction to electrospinning, Electrospinning for tissue regeneration,Woodhead Publishing, (2011) 3-4.
- [11] L. Song, S. Liu, Q. Lu, G. Zhao, Fabrication and characterization of electrospun orthorhombic InVO₄ nanofibers, Applied Surface Science, (2012) 3789-3794.
- [12] D. Zhe-Qin, M. Xiao-hua, X. Zhen-Liang, Y. Wen-Ting, L. Fang-bing, Superhydrophobic PVDF–PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation, Desalination, (2014) 175-183.
- [13] V. Daniela, P. Dilyana, M. Nevena, R. Iliya, K. Daniela, Electrospinning/electrospraying vs. electrospinning: A comparative study on the design of poly(l-lactide)/zinc oxide non-woven textile, Applied Surface Science, (2014) 842-850.

- [14] L. Rong, J. Qianyan, R. Xuehong, X. Zhiwei, H. Tung-Shi, Electrospun non-leaching biocompatible antimicrobial cellulose acetate nanofibrous mats, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2015) 315-321.
- [15] M.V. Natu, H.C.d. Sousa, M.H, Effects of drug solubility, state and loading on controlled release in bicomponent electrospun fibers, *Int J Pharm*, (2010) 50-58.
- [16] A.M. Deliormanlı, Preparation and in vitro characterization of electrospun 45S5 bioactive glass nanofibers, *Ceramics International*, (2015) 417-425.
- [17] G. Nemoz, Textures textiles tridimensionnelles, *Technique de l'ingénieur*, (2003).
- [18] B. Camillieri, M.A. Bueno, Les atouts des tricots à mailles cueillies comme renforts de matériaux composites expliqués à des élèves-ingénieurs en mécanique, 20ème Congrès Français de Mécanique, (2011) 1-5.
- [19] H.Cebulla, O.Diestel, P.Offermann, Fully fashioned biaxial weft knitted fabrics, *AUTEX Reasearch Journal*, (2002) 8-13.
- [20] S.A. Tabatabaei, V.L. Stepan, Eliminating the volume redundancy of embedded elements and yarn interpenetrations in meso-finite element modelling of textile composites, *Computers & Structures*, (2015) 142-154.
- [21] C. Zhang, N. Li, W. Wang, W.K. Binienda, H. Fang, Progressive damage simulation of triaxially braided composite using a 3D meso-scale finite element model, *Composite Structures*, (2015) 104-116.
- [22] R.G. Rinaldi, M. Blacklock, H. Bale, M.R. Begley, B.N. Cox, Generating virtual textile composite specimens using statistical data from micro-computed tomography: 3D tow representations, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, (2012) 1561-1581.
- [23] D.Grunenwald,G.Fiscus, Ennoblisement textile, Edited by high tex.
- [24] A.K. Sen, Introduction, Coated textiles ,principales and application,CRC press, (2008) XIX.
- [25] W. Fung, General survey, Coated and laminated textile,CRC press, (2002) 1-23.
- [26] H.A. Razak, C.S. Chua, H. Toyoda, Weatherability of coated fabrics as roofing material in tropical environment, *Building and Environment*, (2004) 87-92.
- [27] Q.B. Meng, S.-I. Lee, C. Nah, Y.-S. Lee, Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings, *Progress in Organic Coatings*, (2009) 382-386.
- [28] S. Joneydi, A. Khoddami, A. Zadhoush, Novel superhydrophobic top coating on surface modified PVC-coated fabric, *Progress in Organic Coatings*, (2013) 821-826.

- [29] A. Andrzej, K. Paweł, Mechanical properties for preliminary design of structures made from PVC coated fabric, *Construction and Building Materials*, (2014) 74-81.
- [30] T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake, T. Itoh, Fabrication and evaluation of a conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile, *Sensors and Actuators A: Physical*, (2013) 213-218.
- [31] C.F. Richard, K. Akif, M.P. Frederick, Application of soluble poly(3-alkylpyrrole) polymers on textiles, *Synthetic Metals*, (2006) 637-642.
- [32] R.D.A. Strauss, D.A.S. Flávio, T.F.R. Dias, D.F.M.G. Otávio, Effect of elevated temperatures on the mechanical behavior of basalt textile reinforced refractory concrete, *Materials & Design*, (2015) 24-33.
- [33] A. Bhattacharya, P. Ray, Basic features and techniques Polymer grafting and crosslinking, Wiley (2009) 7-9.
- [34] R.M. Reinhardt, J.C.A. Jr, L.L. Muller, Photoinitiated polymerization of N-methylolacrylamide with crosslinked cotton cellulose, *Applied Polymer Science*, (1979) 1739–1745.
- [35] H. Asnes, C. Eden, R. Larking, Cross-Linking of Cotton by Graft Polymerization with Vinyl Monomers, *Textile Research Journal*, (1969) 1110-1116.
- [36] M. Ibrahim, H. Mondal, Y. Uraki, M. Ubukata, K. Itoyama, Graft polymerization of vinyl monomers onto cotton fibres pretreated with amines, *Cellulose*, (2008) 581–592.
- [37] P. Malshe, M. Mazloupour, A. El-Shafei, P. Hauser, Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon–cotton blend fabric, *Surface & Coatings Technology*, (2013) 112–118.
- [38] L. Li, N. Zhao, S. Liu, Versatile surface biofunctionalization of poly(ethylene terephthalate) by interpenetrating polymerization of a butynyl monomer followed by “Click Chemistry”, *Polymer*, (2012) 67-78.
- [39] A.M. Ferreira, I. Carmagnola, V. Chiono, C. Ceresa, G. Georgiev, G. Ciardelli, P. Gentile, L. Fracchia, Surface modification of poly(dimethylsiloxane) by two-step plasma treatment for further grafting with chitosan–Rose Bengal photosensitizer, *Surface & Coatings Technology*, (2013) 92-97.
- [40] I. Errifai, C. Jama, M.L. Bras, R. Delobel, L. Gengembre, A. Mazzahc, R.D. Jaeger, Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate, *Surface and Coatings Technology*, (2004) 297–301.
- [41] A.H. Cheema, A. El-Shafei, P.J. Hauser, Conferring flame retardancy on cotton using novel halogen-free flame retardant bifunctional monomers: synthesis, characterizations and applications, *Carbohydrate Polymers*, (2013) 885– 893.

- [42] C. Brunon, E. Chadeau, N. Oulahal, C. Grossiord, L. Dubost, F. Bessueille, F. Simon, P. Degraeve, D. Leonard, Characterization of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition–Physical Vapor Deposition transparent deposits on textiles to trigger various antimicrobial properties to food industry textiles, *Thin Solid Films*, (2011) 5838–5845.
- [43] R. Nina, O.B. M, K. Mirjana, D. Biljana, H. Markéta, K.M. M, Č. Mirko, Deposition of Gold Nanoparticles on Polypropylene Nonwoven Pretreated by Dielectric Barrier Discharge and Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, (2012) 201-218.
- [44] C.-W. Kan, Y.-L. Lam, Low Stress Mechanical Properties of Plasma-Treated Cotton Fabric Subjected to Zinc Oxide-Anti-Microbial Treatment, *Materials*, (2013) 314-333.
- [45] P. Malshe, M. Mazloupour, A. El-Shafei, P. Hauser, Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon–cotton blend fabric, *Surface and Coatings Technology*, (2013) 112-118.
- [46] M. Orhan, D. Kut, C. Gunesoglu, Improving the Antibacterial Property of Polyethylene Terephthalate by Cold Plasma Treatment, *Plasma Chem Plasma Process*, (2012) 293–304.
- [47] R. Davis, A. El-Shafei, P. Hauser, Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend, *Surface and Coatings Technology*, (2011) 4791-4797.
- [48] R.C.L.d. Silva, C.A. Jr, J.H. Nascimento, J.R.O. Neves, V. Teixeira, Surface Modification of Polyester Fabric by Non-Thermal Plasma Treatment, 12th High-Tech Plasma Processes Conference (HTPP-12), (2012).
- [49] R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces, *Plasma Chem Plasma Process*, (2013) 177–200.
- [50] S. Sun, Y. Qiu, Influence of moisture on wettability and sizing properties of raw cotton yarns treated with He/O₂ atmospheric pressure plasma jet, *Surface & Coatings Technology*, (2012) 2281–2286.
- [51] A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, W. Jakubowski, A. Błasińska, J. Kowalski, M. Gazicki-Lipman, Morphology, photocleaning and water wetting properties of cotton fabrics, modified with titanium dioxide coatings synthesized with plasma enhanced chemical vapor deposition technique, *Surface and Coatings Technology*, (2013) 51-57.
- [52] K.K. Samanta, G.A. Joshi, M. Jassal, A.K. Agrawal, Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure, *Surface & Coatings Technology*, (2012) 65–76.
- [53] A. Thorvaldsson, A. Glantz, P. Walkenstro, P. Edvinsson, K. Rodriguez, P. Gatenholm, Superhydrophobic behaviour of plasma modified electrospun cellulose nanofiber-coated microfiber, *Cellulose*, (2012) 1743–1748.

- [54] F. Carosio, J. Alongi, A. Frache, Influence of surface activation by plasma and nanoparticle adsorption on the morphology, thermal stability and combustion behavior of PET fabrics, *European Polymer Journal*, (2011) 893–902.
- [55] K. Kamlangkla, S.K. Hodak, J. Levalois-Grützmacher, Multifunctional silk fabrics by means of the plasma induced graft polymerization (PIGP) process, *Surface & Coatings Technology*, (2011) 3755–3762.
- [56] B. Edwards, A. El-Shafei, P. Hauser, P. Malshe, Towards flame retardant cotton fabrics by atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization: Synthesis and application of novel phosphoramidate monomers, *Surface & Coatings Technology*, (2012) 73-79.
- [57] D. Mihailovic, Z.S. aponjic, M. Radoicic, S. Lazovic, C.J. Baily, P. Jovancic, J. Nedeljkovic, M. Radeti, Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles, *Cellulose*, (2011) 811–825.
- [58] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2014) 531–542.
- [59] S.Y. Cheng, C.W.M. Yuen, C.W. Kan, K.K.L. Cheuk, Development of Cosmetic Textiles, *RJTA*, (2008) 41-51.
- [60] S.K. Ghosh, Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective, *Functional Coatings*, WILEY-VCH, (2006) 15-16.
- [61] J.D. Dziazak, Microencapsulation and encapsulated ingredients, *Food technol*, (1988) 136.
- [62] T.F.A. Ono, O. Miyamoto, S. Makino, Y. Yamato, H. Kametami, S. Tokura, H. Tanaka, T. Lto, H. Nakao, S. Tokuoka, T. Takeda, Fibrous structures having a durable fragrance and a process for preparing the same, *US patent*, (1990).
- [63] Y. Yamato, T. Yoshida, M. Mikuchi, M. Okamoto, K. Miyoshi, S. Fukuda, T. Fuse, T. Yamanchi, Y. Ogawa, S. Mutagami, S. Shiomura, y. Mizukami, Microcapsule ,treating liquids containing the same ,and textile structure having microcapsules adhering thereto, *US patent 5232769*, (1993).
- [64] B. Voncina, O. Kreft, V. Kokol, W.T. Chen, Encapsulation of Rosemary Oil in Ethylcellulose Microcapsules, *Textile and Polymer Journal*, (2009) 13-19.
- [65] G. Nelson, Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics*, (2002) 55-62.
- [66] L. Sanchez, E. Lacasa, M. Carmona, J.F. Rodriguez, P. Sanchez, Applying an Experimental Design to Improve the Characteristics of Microcapsules containing Phase Change Materials for Fabric Uses, *Ind. Eng. Chem. Res*, (2008) 9783–9790.

- [67] S. Fabien, The manufacture of microencapsulated thermal energy storage compounds suitable for smart textile, *Developments in heat transfer*, (2011) 173-190.
- [68] S. Paula, S.-F.M. Victoria, R. Amaya, F.R. Juan, S.-S. Luz, Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules, *Thermochimica Acta*, (2010) 16-21.
- [69] O. Emel, S. Nihal, C. Erhan, Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics, *Thermochimica Acta*, (2008) 63-72.
- [70] A. Sennur, A. Cemil, G. Fethiye, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics, *Thermochimica Acta*, (2011) 1-8.
- [71] N. Sarier, E. Onder, Organic phase change materials and their textile applications: An overview, *Thermochimica Acta*, (2012) 7-60.
- [72] S. Mondal, Phase change materials for smart textiles – An overview, *Applied Thermal Engineering*, (2008) 1536-1550.
- [73] F. Salaün, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeau, P.-O. Chapuis, S.K. Saha, S. Volz, Polymer nanoparticles to decrease thermal conductivity of phase change materials, *Thermochimica Acta*, (2008) 25-31.
- [74] M. Jiang, X. Song, G. Ye, J. Xu, Preparation of PVA/paraffin thermal regulating fiber by in situ microencapsulation, *Composites Science and Technology*, (2008) 2231-2237.
- [75] N. Sarier, E. Onder, The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics, *Thermochimica Acta*, (2007) 149-160.
- [76] T. Oktem., Surface treatment of cotton fabrics with chitosan, *Coloration Technology*, (2003) 119-241.
- [77] M. WP, Application of Microencapsulation Technology in Textile Coloration and Finishing, *Journal of the China Textile Institute*, (1995) 188-191.
- [78] S.N. Rodrigues, I.M. Martins, I.P. Fernandes, P.B. Gomes, V.G. Mata, M.F. Barreiro, A.E. Rodrigues, Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application, *Chemical Engineering Journal*, (2009) 463-472.
- [79] I.F. Sofia N. Rodrigues, Isabel M. Martins, Vera G. Mata, Filomena Barreiro and Alirio E. Rodrigues, Microencapsulation of Limonene for Textile Application., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2008) 4142-4147.
- [80] B. Peña, C. Panisello, G. Aresté, R. Garcia-Valls, T. Gumí, Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release, *Chemical Engineering Journal*, (2012) 394-403.

- [81] P. Monllor, L. Sánchez, F. Cases, M.A. Bonet, Thermal Behavior of Microencapsulated Fragrances on Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, (2009) 365-380.
- [82] P. Monllor, L. Sanchez, F. Cases, M.A. Bonet, Thermal Behavior of Microencapsulated Fragrances on Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, (2009) 365-380.
- [83] C.X. Wang, S.L. Chen, Aromachology and its Application in the Textile Field, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, (2005) 41-44.
- [84] N.S. Zubkova, A highly effective domestic fire retardant for fireproofing fibrous textile materials, *Fibre Chemistry*, (1997) 126-129.
- [85] S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel, F. Poutch, Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating, *Polymer Degradation and Stability*, (2005) 106-113.
- [86] S.B. Stephane Girauda, Maryline Rocherya, Isabelle Vromana,, R.D. Lan Tighzertb, Microencapsulation of phosphate:application to flame retarded coated cotton , *Polymer Degradation and Stability*, (2002) 285-297.
- [87] I. Vroman, S. Giraud, F. Salaün, S. Bourbigot, Polypropylene fabrics padded with microencapsulated ammonium phosphate: Effect of the shell structure on the thermal stability and fire performance, *Polymer Degradation and Stability*, (2010) 1716-1720.
- [88] F. Salaün, M. Lewandowski, I. Vroman, G. Bedek, S. Bourbigot, Development and characterisation of flame-retardant fibres from isotactic polypropylene melt-compounded with melamine-formaldehyde microcapsules, *Polymer Degradation and Stability*, (2011) 131-143.
- [89] G.Thilagawathi, S.K. Bala, Microencapsulation of herbal extracts for microbial resistance in healthcare textiles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, (2007) 351-354.
- [90] J. Liu, C. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Hu, Z. Yang, Study on the grafting of chitosan-gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect, *Colloids Surf B Biointerfaces*, (2013) 103-108.
- [91] A.P.S. Sawhney, B. Condon, K.V. Singh, S.S. Pang, G. Li, D. Hui, Modern Applications of Nanotechnology in Textiles, *Textile Research Journal*, (2008) 731-739.
- [92] I. Holme, Nanotechnologies for Textiles, Clothing, and Footwear, *Textiles Magazine*, (2005) 7-11.
- [93] R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan, A new method to stabilize nanoparticles on textile surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2009) 202-210.
- [94] M. Radetic, Functionalization of textile materials with silver nanoparticles, *J Mater Sci*, (2013) 95-107.

- [95] N.A. Ibrahim, B.M. Eid, H.E. Batal, A novel approach for adding smart functionalities to cellulosic fabrics, *Carbohydrate Polymers*, (2012) 744-751.
- [96] V. Lazic, Z. Šaponjic, V. Vodnik, S. Dimitrijevic, P. Jovancic, J. Nedeljkovic, M. Radetic, A study of the antibacterial activity and stability of dyed cotton fabrics modified with different forms of silver, *J. Serb. Chem. Soc.*, (2012) 225–234.
- [97] Abdel-Mohsen, A.M. Abdel-Rahman, R. M.Hrdina, R.Imramovsky, A.Burgert, A.S.Aly, Antibacterial cotton fabrics treated with core-shell nanoparticles, *Int J Biol Macromol*, (2012) 1245-1253.
- [98] M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D.J.d. Aberasturi, I.R.D. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi, Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends Biotechnol*, (2012) 499-511.
- [99] G. Mocanu, M. Nichifor, D. Mihai, L.C. Oproiu, Bioactive cotton fabrics containing chitosan and biologically active substances extracted from plants, *Materials Science and Engineering: C*, (2013) 72-77.
- [100] C. Lorenz, L. Windler, N.v. Goetz, R.P. Lehmann, M. Schuppler, K. Hungerbuhler, M. Heuberger, B. Nowack, Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles, *Chemosphere*, (2012) 817-824.
- [101] L. Windler, M. Height, B. Nowack, Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications, *Environ Int*, (2013) 62-73.
- [102] P.S. Yong, C.J. Woo, D.P. Rodney, K. Seung-Yeop, Covalent assembly of metal nanoparticles on cellulose fabric and its antimicrobial activity, *Cellulose*, (2012) 2141-2151.
- [103] B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, J. Tao, W. Xu, L. Sun, X. Wang, Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, (2012) 366-373.
- [104] S. Selvam, M. Sundrarajan, Functionalization of cotton fabric with PVP/ZnO nanoparticles for improved reactive dyeability and antibacterial activity, *Carbohydrate Polymers*, (2012) 1419-1424.
- [105] M.B. Dickerson, C.L. Knight, M.K. Gupta, H.R. Luckarift, L.F. Drummy, M.L. Jespersen, G.R. Johnson, R.R. Naik, Hybrid fibers containing protein-templated nanomaterials and biologically active components as antibacterial materials, *Materials Science and Engineering: C*, (2011) 1748-1758.
- [106] H. Barani, M. Montazer, N. Samadi, T. Toliyat, In situ synthesis of nano silver/lecithin on wool: enhancing nanoparticles diffusion, *Colloids Surf B Biointerfaces*, (2012) 9-15.
- [107] D. Zhang, G.W. Toh, H. Lin, Y. Chen, In situ synthesis of silver nanoparticles on silk fabric with PNP for antibacterial finishing, *Journal of Materials Science*, (2012) 5721-5728.

- [108] I. Osório, R. Igreja, R. Franco, J. Cortez, Incorporation of silver nanoparticles on textile materials by an aqueous procedure, *Materials Letters*, (2012) 200-203.
- [109] K. Firoz Babu, P. Dhandapani, S. Maruthamuthu, M. Anbu Kulandainathan, One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property, *Carbohydr Polym*, (2012) 1557-1563.
- [110] D.-G. Gao, C. Chen, J.-Z. Ma, B. Lv, X.-L. Jia, Preparation, characterization and application of ZnO sol containing quaternary ammonium salts, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2012) 336-343.
- [111] N.Y. Hebalkar, S. Acharya, T.N. Rao, Preparation of bi-functional silica particles for antibacterial and self cleaning surfaces, *J Colloid Interface Sci*, (2011) 24-30.
- [112] D. Chmielewska, B. Sartowska, Radiation synthesis of silver nanostructures in cotton matrix, *Radiation Physics and Chemistry*, (2012) 1244-1248.
- [113] A.A. Hebeish, M.M. Abdelhady, A.M. Youssef, TiO₂ nanowire and TiO₂ nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile, *Carbohydr Polym*, (2013) 549-559.
- [114] H.E. Emam, A.P. Manian, B. Široká, H. Duelli, B. Redl, A. Pipal, T. Bechtold, Treatments to impart antimicrobial activity to clothing and household cellulosic-textiles – why “Nano”-silver?, *Journal of Cleaner Production*, (2013) 17-23.
- [115] D. Wu, M. Long, Low-temperature synthesis of N-TiO₂ sol and characterization of N-TiO₂ coating on cotton fabrics, *Surface and Coatings Technology*, (2012) 3196-3200.
- [116] H. Zhang, H. Zhu, Preparation of Fe-doped TiO₂ nanoparticles immobilized on polyamide fabric, *Applied Surface Science*, (2012) 10034-10041.
- [117] R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan, A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating, *Colloids Surf B Biointerfaces*, (2010) 32-41.
- [118] M.M. Roya Dastjerdi, Nano-colloidal functionalization of textiles based on polysiloxane as a novel photo-catalyst assistant: Processing design, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2011) 381-388.
- [119] R. Konwarh, N. Karak, M. Misra, Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications, *Biotechnology Advances*, (2013) 421-437.
- [120] H.M. Fahmy, R.A. Eid, S.S. Hashem, A. Amr, Enhancing some functional properties of viscose fabric, *Carbohydr Polym*, (2013) 1539-1545.
- [121] C.-H. Xue, J. Chen, W. Yin, S.-T. Jia, J.-Z. Ma, Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles, *Applied Surface Science*, (2012) 2468-2472.

- [122] M. Zhang, S. Wang, C. Wang, J. Li, A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics, *Applied Surface Science*, (2012) 561-566.
- [123] T.J.A. Ruya, Investigation of the effect of dual-size coatings on the hydrophobicity of cotton surface, *Cellulose*, (2012) 1031-1040.
- [124] M.P. Gashti, F. Alimohammadi, A. Shamei, Preparation of water-repellent cellulose fibers using a polycarboxylic acid/hydrophobic silica nanocomposite coating, *Surface and Coatings Technology*, (2012) 3208-3215.
- [125] N.A. Ivanova, A.B. Philipchenko, Superhydrophobic chitosan-based coatings for textile processing, *Applied Surface Science*, (2012) 783-787.
- [126] N. Preda, M. Enculescu, I. Zgura, M. Socol, E. Matei, V. Vasilache, I. Enculescu, Superhydrophobic properties of cotton fabrics functionalized with ZnO by electroless deposition, *Materials Chemistry and Physics*, (2013) 253-261.
- [127] M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, P. Champagne, A. Leriche, C. Courtois, Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods, *J Colloid Interface Sci*, (2013) 545-553.
- [128] L. Xu, W. Zhuang, B. Xu, Z. Cai, Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization, *Applied Surface Science*, (2011) 5491-5498.
- [129] Y. Li, Y. Zou, Y. Hou, Fabrication and UV-blocking property of nano-ZnO assembled cotton fibers via a two-step hydrothermal method, *Cellulose*, (2011) 1643-1649.
- [130] S. Kathirvelu, L. D'Souza, B. Dhurai, UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, (2009) 267-273.
- [131] Ş.S. Uğur, M. Sarıışık, A.H. Aktaş, Nano-Al₂O₃ multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method, *Materials Research Bulletin*, (2011) 1202-1206.
- [132] A. Ojstršek, K.S. Kleinschek, D. Fakin, Characterization of nano-sized TiO₂ suspensions for functional modification of polyester fabric, *Surface and Coatings Technology*, (2013) 68-74.
- [133] M. Milošević, M. Radoičić, Z. Šaponjić, T. Nunney, D. Marković, J. Nedeljković, M. Radetić, In situ generation of Ag nanoparticles on polyester fabrics by photoreduction using TiO₂ nanoparticles, *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, (2013) 5447-5455.
- [134] H. Zhang, L. Yang, Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method, *Thin Solid Films*, (2012) 5922-5927.

- [135] C.J. Brinker, G. W. Scherer, The physics and Chemistry of Sol-Gel processing . Chapitre 3 :Hydrolysis and condensation silicates, (1990) 99-228.
- [136] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of Sol-Gel science and technology (review), Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, (2008) 181-192.
- [137] F.-X. Perrin, Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel, Techniques de l'ingenieur, (2012).
- [138] L. BRODEUR, l'ABC du textilien., Les production Luca, (1998).
- [139] B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher, Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings, J. Mater. Chem, (2005) 4385.
- [140] H. Blas, La chimie sol-gel au service du textile, l'actualité chimique, (2012) 32-33.
- [141] B. Mahltig, H. Bottcher, Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2003) 43-52.
- [142] N.A. Ivanova, A.K. Zaretskaya, Simple treatment of cotton textile to impart high water repellent properties, Applied Surface Science, (2010) 1800-1803.
- [143] b. Simoncic, B. Tomšić, B. Orel, I. Jerman, L. cerne, J. Kovac, M. Zerjav, A. Simoncic, Multifunctional water and oil repellent and antimicrobial properties of finished cotton: influence of sol–gel finishing procedure, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2012) 340-354.
- [144] N.P. Prorokova, T.Y. Kumeeva, A.V. Khorev, V.M. Buznik, D.P. Kiryukhin, A.I. Bol'shakov, G.A. Kichigina, Giving polyster textile materials high water repellency by treating them with a solution of tetrafluoroethylene telomers, Fibre Chemistry, (2010) 103-108.
- [145] B. Mahltig, F. Audenaert, H. Bottcher, Hydrophobic Silica Sol Coatings on Textiles—the Influence of Solvent and Sol Concentration, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2005) 103-109.
- [146] T. Textor, B. Mahltig, A sol–gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles, Applied Surface Science, (2010) 1668-1674.
- [147] Y. Yin, C. Wang, C. Wang, An evaluation of the dyeing behavior of sol–gel silica doped with direct dyes, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2008) 308-314.
- [148] B. Mahltig, D. Knittel, E. Schollmeyer, H. Bottcher, Incorporation of Triarylmethane Dyes into Sol–Gel Matrices Deposited on Textiles, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2004) 293-297.

[149] A. Hou, Y. Shi, Y. Yu, Preparation of the cellulose/silica hybrid containing cationic group by sol–gel crosslinking process and its dyeing properties, *Carbohydrate Polymers*, (2009) 201-205.

[150] A. Hou, Y. Yu, H. Chen, Uniform dispersion of silica nanoparticles on dyed cellulose surface by sol–gel method, *Carbohydrate Polymers*, (2010) 578-583.

[151] T. Ristić, L.F. Zemljič, M. Novak, M.K. Kunčič, S. Sonjak, N.G. Cimerman, S. Strnad, Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles, *Science against microbial pathogens*, (2011) 36-51.

[152] F. Bordes, *Textiles bioactifs et à activité biologique*, Technique de l'ingénieur, (2012).

[153] T. Brigita, S. Barbara, O. Boris, Ž. Metka, S. Hans, S. Andrej, S. Zoran, Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric, *Carbohydrate Polymers*, (2009) 618-626.

[154] M. Jasiorski, A. Leszkiewicz, S. Brzezinski, G. Bugla-Ploskonska, G. Malinowska, B. Borak, I. Karbownik, A. Baszczuk, W. Strek, W. Doroszkiewicz, Textile with silver silica spheres: its antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2009) 330-334.

[155] B. Mahltig, A. Fischer, Inorganic/Organic Polymer Coatings for Textiles to Realize Water Repellent and Antimicrobial Properties-A Study with Respect to Textile Comfort, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, (2010) 1562-1568.

[156] M. Boris, F. Dirk, F. Anja, S. Paul, Antimicrobial coatings on textiles–modification of sol–gel layers with organic and inorganic biocides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2010) 269-277.

[157] H. Helfried, M. Kerstin, S. Joachim, B. Horst, Bioactive textiles by sol–gel immobilised natural active agents, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2007) 97-101.

[158] B. Tomšič, B. Simončič, B. Orel, L. Černe, P.F. Tavčer, M. Zorko, I. Jerman, A. Vilčnik, J. Kovač, Sol–gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2008) 44-57.

[159] B. Simončič, B. Tomšič, L. Černe, B. Orel, I. Jerman, J. Kovač, M. Žerjav, A. Simončič, Multifunctional water and oil repellent and antimicrobial properties of finished cotton: influence of sol–gel finishing procedure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2011) 340-354.

[160] H.F. Moafi, A.F. Shojaie, M.A. Zanjanchi, Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide, *Thin Solid Films*, (2011) 3641-3646.

[161] N. Onar, A.C. Aksit, Y. Sen, M. Mutlu, Antimicrobial, UV-Protective and Self-Cleaning Properties of Cotton Fabrics Coated by Dip-Coating and Solvothermal Coating Methods, *Fibers and Polymers*, (2011) 461-470.

- [162] H.F. Moafi, A.F. Shojaie, M.A. Zanjanchi, Flame-retardancy and photocatalytic properties of cellulosic fabric coated by nano-sized titanium dioxide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2010) 717-724.
- [163] X. Liu, T. Lin, B.X. Peng, X.G. Wang, Antibacterial activity of capsaicin-coated wool fabric, *Textile Research Journal*, (2012) 584-590.
- [164] A. Demir, B. Arik, E. Ozdogan, N. Seventekin, A New Application Method of Chitosan for Improved Antimicrobial Activity on Wool Fabrics Pretreated by Different Ways, *Fibers and Polymers*, (2010) 351-356.
- [165] A.R. Horrocks, Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions, *Polymer Degradation and Stability*, (2011) 377-392.
- [166] A. Jenny, C. Mihaela, M. Giulio, Sol–gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability, *Cellulose*, (2010) 167-177.
- [167] D. Price, A.R. Horrocks, M. Akalin, A.A. Farooq, Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (1997) 511-524.
- [168] J.S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *The Royal Society of Chemistry*, (2002) 73–80.
- [169] G. Moutiers, I. Billard, Les liquides ioniques des solvants pour l'industrie, *Techniques de l'ingénieur*, (2005).
- [170] P. Wasserscheid, T. Welton, *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, (2002) 7-8.
- [171] J.-J. Feng, Z.-Y. Lv, S.-F. Qin, A.-Q. Li, Y. Fei, A.-J. Wang, N-methylimidazole-assisted electrodeposition of Au porous textile-like sheet arrays and its application to electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, (2013) 312-318.
- [172] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *The Journal of Supercritical Fluids*, (2007) 150-180.
- [173] E. E Ruiz, V.R. Ferro, J.D. Riva, D. Moreno, J. Palomar, Evaluation of ionic liquids as absorbents for ammonia absorption refrigeration cycles using COSMO-based process simulations, *Applied Energy*, (2014) 281-291.
- [174] M.P. Singh, R.K. Singh, S. Chandra, Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications, *Progress in Materials Science*, (2014) 73-120.
- [175] N.S. von Brisinski, O. Höfft, F. Endres, Plasma electrochemistry in ionic liquids: from silver to silicon nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, (2014) 59-66.

- [176] Z. Lyu, T. Zhou, L. Chen, Y. Ye, K. Sundmacher, Z. Qi, Simulation based ionic liquid screening for benzene–cyclohexane extractive separation, *Chemical Engineering Science*, (2014) 45-53.
- [177] J. Miao, H. Wan, G. Guan, Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification, *Catalysis Communications*, (2011) 353-356.
- [178] B. Miriam, A.T. Alesia, H. Pascal, C. Ming, I. Diana, Ionic liquids as reaction media for oxidative folding and native chemical ligation of cysteine-containing peptides, *Journal of Molecular Liquids*, (2014) 67-70.
- [179] A.R. Ferreira, M.G. Freire, J.C. Ribeiro, F.M. Lopes, J.G. Crespo, J.A.P. Coutinho, Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid–liquid equilibrium and COSMO-RS description, *Fuel*, (2014) 314-329.
- [180] M. Miranda, D. Rodrigues, P. Arenillas, K. Gutkowski, Ionic liquids as solvents for liquid scintillation technology. Čerenkov counting with 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride, *Radiation Physics and Chemistry*, (2014) 98-102.
- [181] K.A. Le, C. Rudaz, T. Budtova, Phase diagram, solubility limit and hydrodynamic properties of cellulose in binary solvents with ionic liquid, *Carbohydr Polym*, (2014) 237-243.
- [182] E.W. de Menezes, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, B.D. dos Santos, J.R. Gregorio, T.M. Costa, Y. Gushikem, E.V. Benvenutti, Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye, *J Colloid Interface Sci*, (2012) 10-20.
- [183] H. Gao, T. Kan, S. Zhao, Y. Qian, X. Cheng, W. Wu, X. Wang, L. Zheng, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer, *J Hazard Mater*, (2013) 83-90.
- [184] M.F. Ana, C. João, F. Ana, F. Mara, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Separation and Purification Technology*, (2014) 58-66.
- [185] H. Gao, Y. Wang, L. Zheng, Hydroxyl-functionalized ionic liquid-based cross-linked polymer as highly efficient adsorbent for anionic azo dyes removal, *Chemical Engineering Journal*, (2013) 372-379.
- [186] F.-F. Joanna, W. Judyta, Antifungal activity of ionic liquid applied to linen fabric, *International Biodeterioration & Biodegradation*, (2013) 412-415.
- [187] Y. Xu, Ionic liquid flame retardants, PCT/US2010/056874, (2012).
- [188] K.Price, J.Wang, N.Washington, S.Hecht, G.Miracle, J.Scheibel, Process for modifying textiles using ionic liquids, WO2006050300A3, (2006).

Partie II: Matériel et Méthode

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matrices textiles utilisées, les techniques de caractérisation des matériaux utilisés, les méthodes des tests et les produits obtenus lors des synthèses organiques pour réaliser ce travail.

I) Matrices textiles utilisées

I -1) La fibre du coton (CO)

Le coton est un poil séminal fourni par le duvet soyeux qui recouvre les graines de la capsule du cotonnier. Le fruit est une capsule qui renferme 18 à 45 graines recouvertes de poils qui constituent les fibres du coton. Quand le fruit est mûr, les capsules s'ouvrent et le coton fortement comprimé à l'intérieur se détend et sort.

La fibre se compose de 3 parties principales (figure II-1) :

- 1) **La cuticule et une paroi primaire** : constituent la gaine de la fibre, composée principalement de cires et de pectines.
- 2) **Une paroi spiralée et une paroi secondaire** : formées de couches de cellulose qui se décomposent au fur et à mesure du murissement de la fibre sous forme d'anneaux de croissance.
- 3) **Le lumen** : canal cylindrique et creux situé au centre de la fibre.

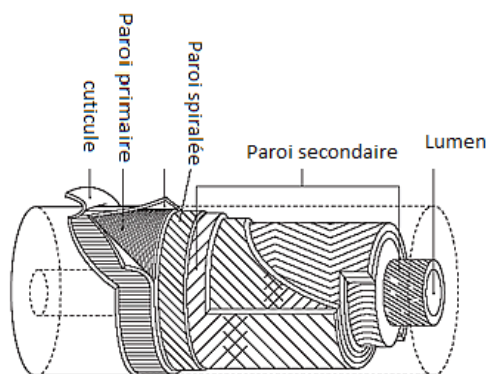


Figure II-1 : Microstructure d'une fibre de coton.

Matériel et Méthode

Le coton est constitué principalement de la cellulose (85 %) qui est constituée de macromolécules linéaires formées de l'enchaînement de motif Beta-glucose. Chaque motif glucose est tourné de 180 ° par rapport au motif voisin (figure II-2)[1].

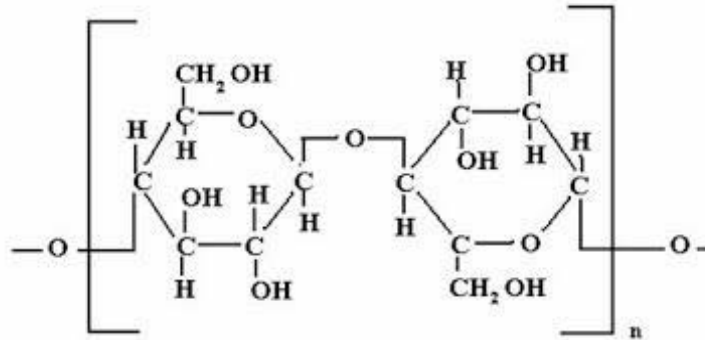


Figure II-2: Structure chimique de la fibre du coton.

I-2) La fibre du polyester (PES)

Le polyester est fabriqué par polycondensation de deux monomères :

- 1) L'acide téréphtalique.
- 2) L'éthylène glycol à partir de l'éthylène.

La polymérisation de ces deux monomères conduit à une matière textile filable connue sous le nom de polyester ou tergal.

Le motif du polyester est :

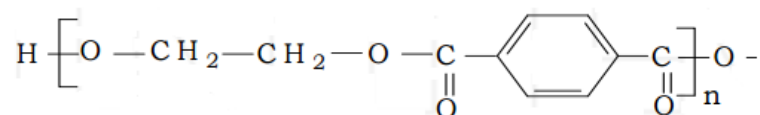


Figure II-3 : Structure chimique du PES.

I-3) La fibre du Polyamide (PA)

Le polyamide 6.6 est fabriqué à partir de deux monomères de base qui sont : l'acide adipique et l'héxaméthylène-diamine. Les deux composants sont solubles dans le méthanol et les deux solutions sont alors mélangées en parties égales. On obtient alors des cristaux de sel polyamide 6.6 que l'on solubilise dans l'eau. Leur solution aqueuse est pompée dans un autoclave et portée sous pression à 215 °C ; il se forme alors le polymère pâteux qui, après refroidissement et broyage, est filé à l'état fondu par extrusion, suivi d'un refroidissement par l'air.

Le motif du polyamide 6-6 est [2] :

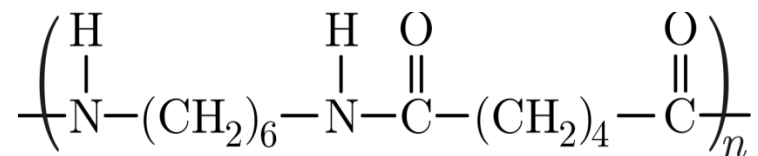


Figure II-4 : Structure chimique du PA.

I-4) Les étoffes textiles

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé deux structures textiles : le tissu et le tricot. En textile, à partir d'un ou plusieurs fils on peut fabriquer un tissu ou un tricot. Le tissu est l'entrecroisement perpendiculaire de l'ensemble des fils chaîne et trame :

- La chaîne : dans le sens longitudinale.
- La trame : dans le sens transversal (Voir figure II-5).

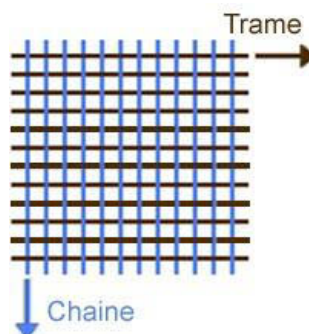


Figure II-5 : Structure d'un tissu.

Le tricot est obtenu par l'enlacement curviligne de fils dont l'élément de base est la maille. La technologie de tricotage est divisée en deux groupes :

-Le tricotage trame ou maille cueillie : les tricots à mailles cueillies sont obtenus au minimum avec un seul fil qui forme des mailles rangée après rangée (figure II-6).

-Le tricotage chaîne ou maille jetée : les tricots à maille jetée sont constitués de nappes de fils parallèles entre eux (figure II-7) [3].

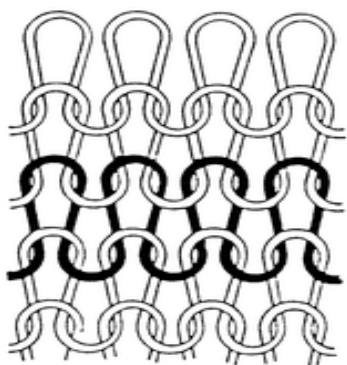


Figure II-6 : Tricot trame.

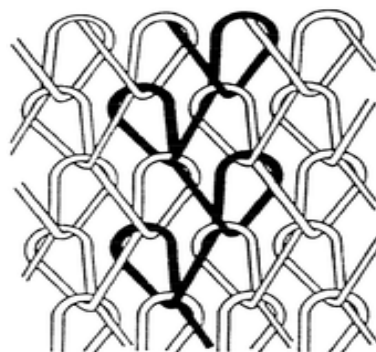


Figure II-7 : Tricot chaîne.

II) Caractérisations et Méthodes :

II-1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est une spectroscopie qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, elle en résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe.

Les spectres RMN du ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur les appareils Bruker Avance (400 et 300 MHz) en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par millions (ppm), et les constantes de couplage J en Hz. Pour la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

s :singlet; d :doublet; t :triplet; q :quadruplet; m :multiplet .

II-2) Spectroscopie Infra-rouge (IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en mode ATR sur un appareil NICOLET 5700 et iS 10.



Figure II-8 : Spectromètre IR iS 10.

II-3) Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil GC/MS agilent 7683 et sur un spectromètre Q-TOF micro (waters).



Figure II- 9 : *Spectre de masse agilent 7683.*

II-4) Photoluminescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés en solutions diluées (ca. 10^{-6} mol.L⁻¹), à l'aide d'un spectrofluorimètre (HAMAMATSU Photonic Multi-Channel Analyser PMA-12) en mode scan de 250 à 500 nm avec un pas de 5 nm. La source excitatrice est une lampe xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr/mm et 1400 tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques reliées à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr/mm, 1200 tr/mm et 2400 tr/mm) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 × 256 pixels refroidis à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm.



Figure II-10 : *Spectrofluorimètre (HAMAMATSU Photonic Multi-Channel Analyser PMA-12).*

II-5) Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Le visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo). Le proche-UV : 400 nm - 200 nm et le UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été enregistrés en utilisant des cuves en quartz de trajet optique de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre thermo-fisher Evo 300 pc.



Figure II-11: Spectrophotomètre thermo-fisher Evo 300 pc.

II-6) Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse qualitative des éléments chimiques (EDX)

Tout d'abord un revêtement d'or a été pulvérisé sur les échantillons textiles afin de les rendre conducteurs. Les micrographies MEB ont été enregistrées en utilisant un microscope électronique à balayage Jeol 6060-Low Vacuum à 5 kV et ZEISS Supra 55VP opérant sous

vide poussé à 3 kV et en utilisant un détecteur d'électrons secondaires (détecteur Everhart-Thornley). L'analyse qualitative des éléments chimiques (EDX) a été réalisée en utilisant le système Oxford Instruments Aztec Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) avec le détecteur X-Max 50 Silicon Drift.



Figure II-12: Métallisation des tissus en coton par l'or dans le métalliseur JOEL JFC -1300 Auto fine coater.

II-7) Spectrométrie par torche à plasma (ICP– AES)

Pour déterminer la quantité de silicium déposé sur les surfaces textiles, les échantillons ont été solubilisés dans une solution d'acide chlorhydrique (6M) à 120 ° C. La quantité de Si a été déterminée par ICP - AES (ULTIMA 2, Jobin Yvon) selon la norme ISO 11185.

II-8) L'angle de contact

Pour les mesures de l'angle de contact un instrument de type KSV LTD a été utilisé. Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. La mesure de l'angle de contact se fait à partir d'images capturées par un PC à l'aide d'une caméra. Le logiciel WINGOUTTE permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images.

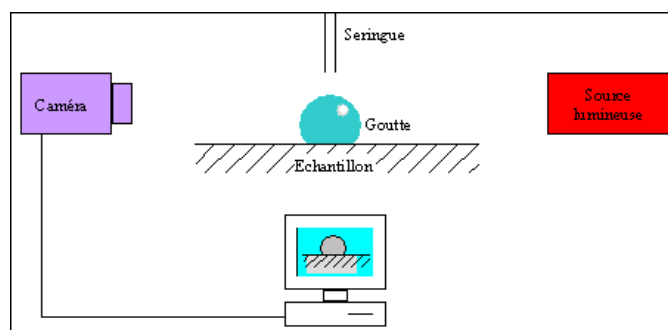


Figure II-13 : Schéma représentatif du principe de mesure de l'angle de contact.

II-9) Thermogravimétrie (ATG)

La stabilité thermique des tissus a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) de la température ambiante à 1100 ° C avec un gradient de température de 10 ° C / min. L'analyseur SETARAM SETSYS évolution a été utilisé, en plaçant les échantillons dans un creuset en alumine en présence d'air.

II-10) Photo-vieillessement

Les échantillons textiles ont été irradiés dans un appareil SEPAP 24/12 à 60 ° C et à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) [4] en présence d'oxygène pendant 10, 100 et 200 heures.

II-11) Essais mécanique

Sur le tissu

Les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des tissus ont été étudiées selon la norme ISO 13934-1. L'appareil Hounsfield a été utilisé (figure II-14).

Mode opératoire :

Deux jeux d'éprouvettes ont été prélevés dans le sens chaîne et trame du tissu. Chaque jeu comprend 5 éprouvettes de 5cm x30cm.

Matériel et Méthode

Chaque éprouvette est fixée au centre de l'appareil de manière à ce que son axe longitudinal central passe par le centre des bords extérieurs des mâchoires. La longueur d'essai de l'appareil de traction est de 200 mm. La vitesse d'extension ou d'allongement de l'appareil est de 100 mm/min. Les résultats de force et de l'allongement à la rupture ont été exprimés par la moyenne arithmétique des 5 éprouvettes dans les deux sens du tissu.



Figure II-14 : Appareil Hounsfield pour la réalisation d'essai de traction sur bandes textiles.

Sur le fil :

L'essai de traction sur le fil a été réalisé sur une longueur de 200 mm. La Force du test est de 6,9 cN et la vitesse est de 5000 mm/min. L'appareil de type uster tensorapid 3 (figure II-15) a été utilisé. Les résultats de force à la rupture ont été exprimés par la moyenne arithmétique de 3 éprouvettes de fil.



Figure II-15: Appareil Uster tensorapid pour la réalisation des essais de traction sur fils textiles.

II-12) Essai de lavage

Les résistances au lavage des tissus en coton revêtu ont été étudiées selon la norme ISO 105-C06:2010.

Conditions du test :

Les échantillons de 4cm x 10cm ont été émergés séparément dans 150 ml d'une solution de détergent ECE (European Colour fastness Establishment) phosphaté de pH = 9,7. Le lavage a été effectué dans l'Autowash (MESDAN, LAB à 40 °C pendant 30 min. Les tissus ont été lavés en l'absence et en présence de 10 billes en acier assurant l'action abrasive. Les lavages ont été répétés selon plusieurs cycles: 1, 3 et 5.

II-13) Essai d'abrasion :

L'essai d'abrasion a été réalisé selon la norme ISO12947-1 par la méthode Martindale.



Figure II- 16: Appareil Martindale.

Principe

Une éprouvette circulaire de 38 mm de diamètre est soumise à une charge de 9 kPa et à l'action de frottement d'un abrasif en laine selon un mouvement de translation formant une courbe de Lissajous (figure II-14). En même temps, le porte-éprouvette, muni de l'éprouvette tourne librement autour de son propre axe perpendiculairement au plan.

L'éprouvette est soumise à l'usure abrasive de 500 tours de frottements. Les éprouvettes ont été conditionnées dans une atmosphère de température $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ et d'humidité relative $(65 \pm 5) \%$ pendant 24 h.

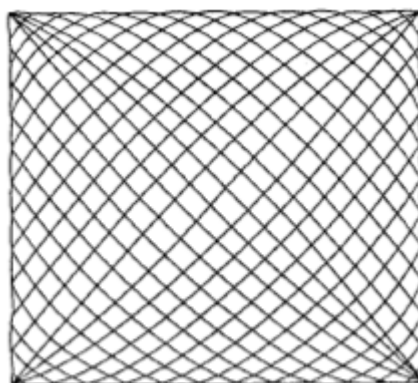


Figure II-17 : Courbe Lissajous.

II-14) Essai de résistance au mouillage

Les propriétés de résistance au mouillage des textiles ont été évaluées par le test à la douchette selon le standard AATCC 22- 2005 en utilisant une douchette AATCC (figure II-15). 250 ml d'eau distillée a été pulvérisé pendant 30 s sur un échantillon textile de 180cm x 180 cm. Le textile est ensuite pesé pour déterminer la quantité d'eau absorbée pendant le test.

Les éprouvettes ont été conditionnées dans une atmosphère de température $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ et à d'humidité relative $(65 \pm 5) \%$ pendant 24 h.

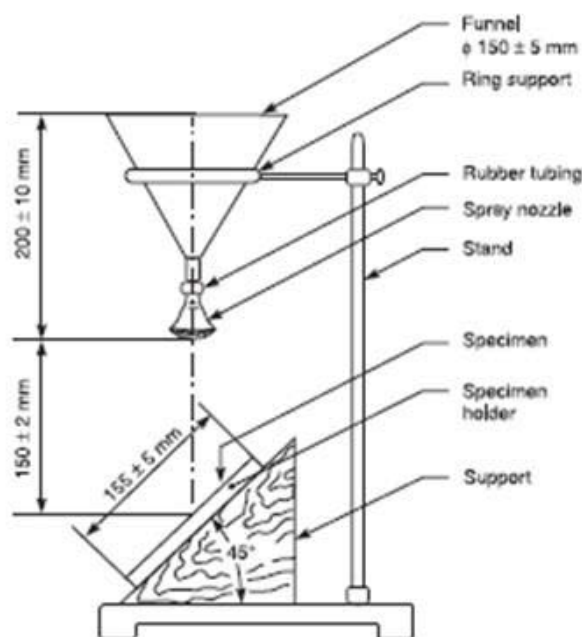


Figure II-18: Douchette du standard AATCC.

Références bibliographiques:

- [1] Y.L.Hsieh, Chemical structure and properties of cotton, Cotton: Science and technology, Woodhead Publishing in Textiles, (2007) 3-4.
- [2] B. L. Deopura , Polyamide fibers, Polyesters and polyamides, Woodhead Publishing in Textiles, (2008) 41-42.
- [3] B. Camillieri, M.A. Bueno, Les atouts des tricots à mailles cueillies comme renforts de matériaux composites expliqués à des élèves-ingénieurs en mécanique, 20ème Congrès Français de Mécanique, (2011) 1-5.
- [4] J.L. Philippart, C. Sinturel, J.-L. Gardette, Influence of light-intensity on the photo-oxidation of polypropylene, Polymer Degradation and Stability, (1997) 261-268.

Partie III: Elaboration par voie sol/gel des revêtements à base d'alcoxydes de silicium et des liquides ioniques.

Introduction

L'objectif des travaux présentés dans cette partie est de mettre en place une méthodologie de greffage direct de composés organiques via un atome de Silicium sur différentes surfaces textiles par la voie sol-gel.

Dans cette optique, nous présentons dans cette partie la stratégie de synthèse des sols avec les différents alcoxydes de silicium. Nous avons dans un premier chapitre étudié l'influence de la composition chimique des alcoxydes sur la morphologie des dépôts réalisés sur différentes étoffes textiles. Notre objectif est de déposer des films homogènes sur toute la surface textile. Afin d'optimiser les conditions de traitement des étoffes textiles, nous avons étudié leurs propriétés physico-chimiques avant et après revêtement en fonction du temps d'imprégnation dans les sols et de la concentration en précurseur. Dans un deuxième chapitre nous avons réalisé des revêtements sol-gel avec des composés organosiliciés dont la partie organique correspond à des liquides ioniques (LIs). Ces derniers présentent des propriétés ignifuges remarquables que nous avons utilisées pour conférer aux textiles une excellente résistance aux flammes.

Chapitre I: Revêtement à base d'alcoxydes de silicium

I) La synthèse des sols

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau et sont d'ailleurs très stables en l'absence de ce dernier [1]. C'est pourquoi la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse pour activer la réactivité de ces alcoxydes. Cette étape a été effectuée en utilisant comme solvant l'éthanol et en ajoutant un petit volume d'acide chlorhydrique qui joue également le rôle de catalyseur [2]. En effet, comme nous l'avons expliqué auparavant, les groupements alcoyles (-OR) réagissent rapidement avec l'eau pendant la réaction d'hydrolyse en présence de l'HCl pour former des groupements hydroxyle (-OH). Au cours de la réaction de condensation, ces groupements (-OH) réagissent pour former des liaisons siloxanes Si-O-Si. Ce type de réaction peut se poursuivre pour construire un réseau polysiloxane tridimensionnel par polymérisation inorganique.

Le premier protocole expérimental que nous avons testé consistait à préparer un sol constitué d'un mélange HCl/H₂O/EtOH avec un rapport molaire de 4/14/55[3]. La présence de l'acide à cette concentration a dégradé la fibre cellulosique, connue sensible aux acides concentrés. Pour remédier à ce problème nous avons opté pour le protocole décrit par L.V.D. Schueren et al [4] qui consiste à catalyser l'hydrolyse par une faible concentration d'HCl. Dans ce cas le rapport molaire entre le précurseur silane, l'HCl, l'éthanol et l'eau est 1/ 0,008/ 60/55. Les différents sols que nous avons préparés au cours de ce travail ont des formulations proches de cette dernière.

II) Application sur le textile

L'application des sols synthétisés sur les textiles est réalisée par la méthode « pad-dry-cure ». Cette méthode consiste à imprégner le textile dans le sol préparé, ce dernier est ensuite foulardé jusqu'à atteindre un pick-up de 80%, séché à 80 °C et cuit à 120 °C pendant une heure, la vitesse du foulard est de 5m/min et la pression appliquée est de 4 bar. Pendant les opérations de séchage et de cuisson, le matériau hybride polymérise sur la surface textile. Les groupements Si-OH formés pendant la réaction d'hydrolyse peuvent aussi réagir avec la fibre textile pendant l'étape de condensation. Ceci conduit à la formation des liaisons hydrogène de type (Si-O-H-fibre), cas des polyesters (PES), des polyamides (PA) et de la laine et /ou des liaisons covalentes de type (Si-O-fibre) cas du coton (CO) [5].

II-1) Choix des précurseurs

La réalisation des dépôts sur les surfaces textiles à partir de sols contenant du TEOS a été largement rapportée dans la littérature. Toutefois la présence de la silice seule peut mener à des revêtements non homogènes avec de faibles propriétés mécaniques [3] ce qui peut affecter l'aspect final du textile aussi que l'efficacité de la fonctionnalisation.

Afin d'éviter ce problème et d'améliorer l'homogénéité et la flexibilité des films recouvrant la surface des textiles, nous avons préparé des revêtements hybrides organiques /inorganiques avec différents alcoxydes de silicium. Pour ce faire, nous avons réalisé dans un premier temps des revêtements inorganiques à base du TEOS seul. Ensuite les dépôts hybrides ont été réalisés à base du CPTS, du PTES, du DETS et des mélanges TEOS/PTES et TEOS/DETS. Le choix des précurseurs a été guidé par l'application finale de chaque

revêtement que nous allons discuter dans les prochains paragraphes. Le tableau III-1 regroupe l'ensemble des alcoxydes de silicium utilisés dans le cadre de ce travail de thèse.

Alcoxyde	Abréviation	Formule brut
Orthosilicate de tétraéthyle	TEOS	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
3-(Chloropropyl)triethoxysilane	CPTS	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
Propyltriethoxysilane	PTES	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Diphenyldiethoxysilane	DETS	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$

Tableau III- 1: Les différents précurseurs organosilanes utilisés pour les dépôts sol-gel.

II-2) Choix des matrices textiles

Dans ce travail de thèse, nous avons dans un premier temps réalisé les revêtements sur des fils. L'objectif est de déterminer avant de passer à l'étoffe, la formulation du sol qui conduit à un recouvrement homogène des fils sans altérer leurs propriétés mécaniques. Dans un deuxième temps en se basant sur les résultats obtenus dans le cas du fil, des études sur le tissu et sur le tricot ont été effectuées. Du point de vue technique, les tissus ont été choisis parce qu'ils sont faciles à manipuler par rapport aux tricots qui ont tendance à s'enrouler. Également, les tests mécaniques sont beaucoup plus compliqués à réaliser sur des tricots que sur des tissus, essentiellement à cause de leur forte extensibilité. Quant aux tricots, ils étaient choisis particulièrement pour le développement des textiles fluorescents. Ces derniers, contrairement aux tissus, ont été les seuls disponibles au laboratoire sans azurants optiques. Les azurants optiques sont des colorants qui émettent de la fluorescence dans le bleu suite à une absorption de la lumière dans le violet et le proche ultraviolet. C'est pour cela que leur présence dans le tissu aurait faussé les résultats des études optiques de nos fluorophores cibles.

II-2-1) Cas du fil

a) Choix des précurseurs

Le CPTS et le TEOS ont été choisis pour revêtir les fils en coton (CO). L'objectif est de mettre en évidence l'apport de la fonction organique sur la morphologie des revêtements. L'influence des revêtements sur les propriétés mécaniques des fils avant et après revêtement a été aussi étudiée.

Le tableau III-2 regroupe l'ensemble des échantillons préparés pour cette étude.

TEOS (mol)	CPTS (mol)	Rapport molaire (Ethanol/Eau/ HCl)	Temps d'imprégnation
Sol-T1(0,1)	Sol-C1(0,1)	60/55/0 ,008	2 min ,2h et 24 h
Sol-T2(1)	Sol-C2(1)	60/55/0 ,008	2 min ,2h et 24 h
Sol-T3(5)	Sol-C3(5)	60/55/0 ,008	2 min ,2h et 24 h
Sol-T4(10)	Sol-C4(10)	60/55/0 ,008	2 min ,2h et 24 h
Sol-T5(20)	Sol-C5(20)	60/55/0 ,008	2 min ,2h et 24 h

Tableau III-2 : Les échantillons préparés à partir des sols en TEOS et en CPTS.

b) Caractérisation des fils revêtus

b-1) Spectroscopie Infrarouge

La figure III-1 présente les spectres infrarouges du fil en CO non revêtu et imprégné dans les Sol-T4 et Sol-C4 pendant 24h. Sur le spectre du fil non revêtu, le profil de la fibre du coton a été maintenu. Sur les deux autres spectres de nouvelles bandes caractéristiques des groupements Si-OH et Si-O-Si à 960 cm⁻¹ et à 1063cm⁻¹ ont respectivement apparus. Ces résultats nous permettent de conclure que le dépôt des revêtements à base de silice sur la surface des fils a été bien réussi.

b-2) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Après avoir caractérisé les échantillons par IR. Une étude MEB des fils revêtus est nécessaire afin de comparer l'influence de chaque précurseur sur la morphologie des revêtements. En effet, dans le cas des fils traités dans le Sol-T4 pendant 24 h, le film déposé

n'est pas homogène et le fils obtenu est très rigide. Comme illustré sur la figure III-2-b, on observe bien un revêtement poreux, avec plusieurs cassures et non homogène déposé sur la surface de la fibre.

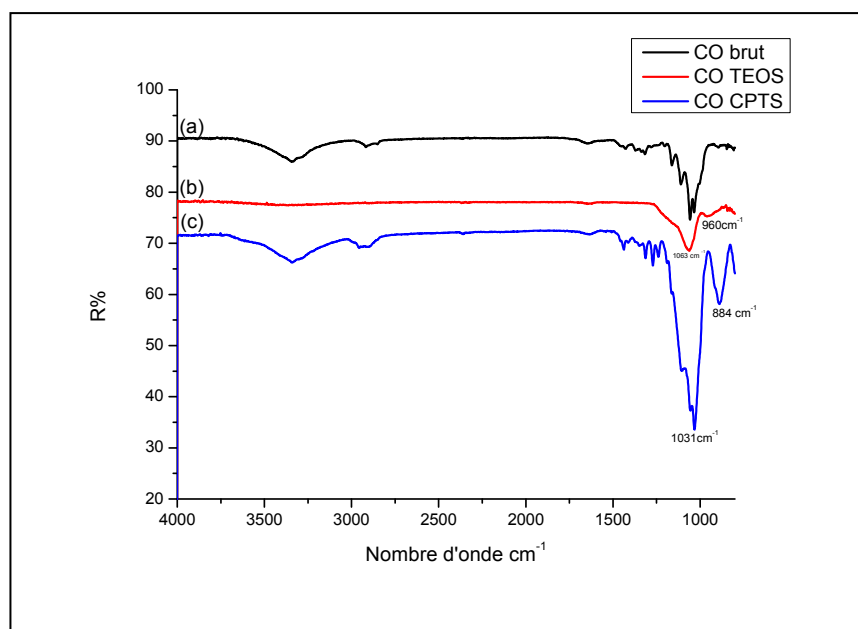


Figure III-1 : Spectre IR des fils en coton brut(a), revêtu par le TEOS (b) et par le CPTS(c).

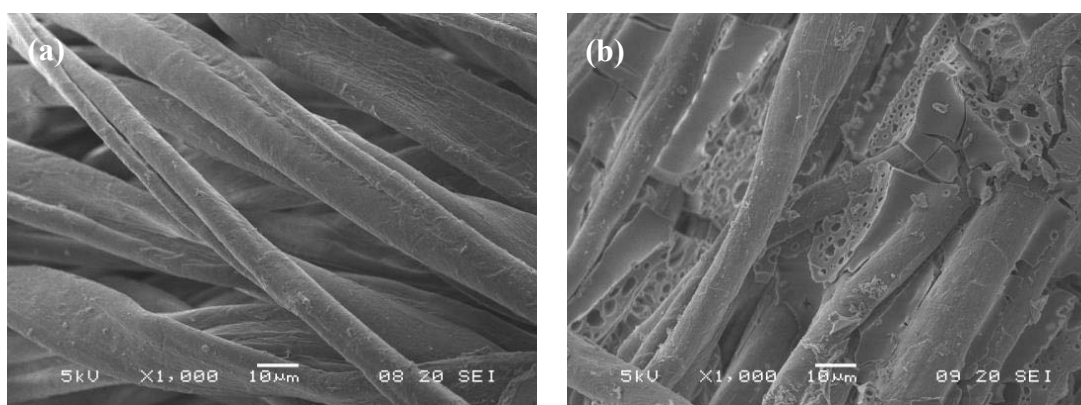


Figure III-2 : Clichés MEB du fils en coton (a) brut et (b) revêtu avec le TEOS.

Pour comprendre cette morphologie, il est important d'expliquer l'évolution de la structure du film pendant le processus sol-gel. En effet, pendant les réactions d'hydrolyse du TEOS, des tétraèdres de l'acide silicique sont formés ($\text{Si}(\text{OH})_4$) (figure III-3).

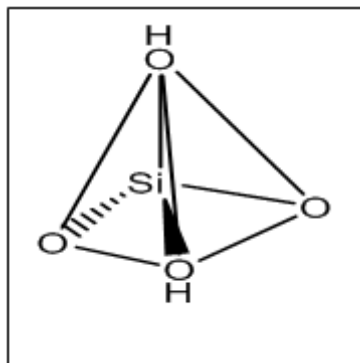


Figure III-3 : *Tétraèdre de l'acide silicique.*

Ces fonctions minérales vont réagir et polycondenser en éliminant des petites molécules d'eau ou d'alcool pour donner naissance à la composante minérale formée d'enchaînements de tétraèdres via des liaisons Silicium-Oxygène-Silicium [6].

Ces enchainements de tétraèdres sont les mêmes que ceux que l'on trouve dans les structures de verres inorganiques qui sont des matériaux rigides et cassants justifiant les cassures observées sur les clichés MEB.

Il est connu dans la littérature que la présence de composantes organiques au sein d'un réseau minéral permet d'accéder à une nouvelle classe de matériaux et de modifier notamment ses propriétés mécaniques [7]. La flexibilité de la composante organique Si-C [8] diminue la densité du réseau inorganique (liaisons non hydrolysables) et par suite améliore la ténacité du revêtement aussi bien que sa flexibilité. Pour notre part, nous avons réalisé des dépôts à base du CPTS dans le but d'avoir des films hybrides sur la surface des fils. Ce précurseur composé à la fois des fonctions hydrolysables ($\text{Si-OC}_2\text{H}_5$) qui génèrent le réseau silicaté et des fonctions organiques ($\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{Cl}$) qui restent greffées au squelette minéral via une liaison Si-C insensible à l'hydrolyse. Ces chaînons organiques modificateurs ne sont pas polymérisables. Ils sont donc susceptibles de conférer au film hybride organo-minérale une meilleure homogénéité et une bonne flexibilité. Comme le confirme le cliché MEB de la figure III-4, le film obtenu par l'imprégnation des fils dans le Sol-C4 pendant 24 h couvre bien sa surface en étant plus homogène par rapport à celui obtenu avec le TEOS.

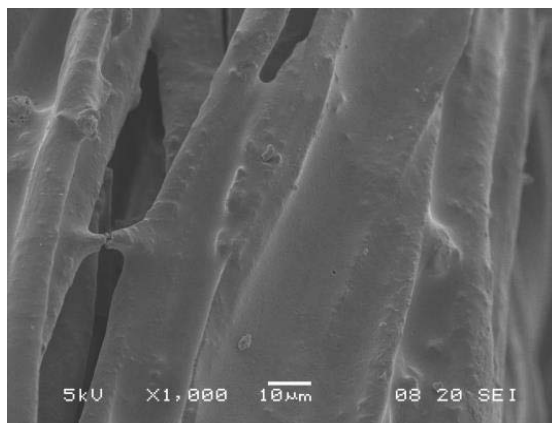


Figure III-4 : Cliché MEB du fil en coton revêtu par le CPTS.

Cette étude de la morphologie nous a permis de confirmer que l'introduction d'une chaîne organique au sein du réseau de silice améliore l'homogénéité des films déposés sur les fils textiles.

c) Etude des propriétés physicochimiques des fils avant et après revêtement

c-1) Etude de la variation de la masse linéique (titrage) en fonction de la concentration du TEOS dans le sol

La masse linéique ou masse linéaire d'un fil textile est une grandeur physique qui mesure la masse par unité de longueur du fil. Elle est généralement notée T . Dans le vocabulaire textile cette masse est appelée le titre (T). L'unité utilisée est le tex (1 g /Km). Le titre en tex (T_{tex}) est donc déterminé selon l'équation suivante :

$T \text{ (tex)} = (M/L) \times 1000$ dont M : la masse de l'échantillon en « g » et L : la longueur de l'échantillon en « m ».

Afin d'étudier l'évolution du titre en fonction de la concentration en alcoxyde de silicium, nous avons imprégné, pendant 24 h, les fils séparément dans les Sol-T1, Sol-T2, Sol-T3, Sol-T4 et Sol-T5. Les mesures du titre ont été effectuées sur 1 mètre du fil conditionnés pendant 24 h dans les conditions standards de température et d'humidité (25 °C et 60 %HR).

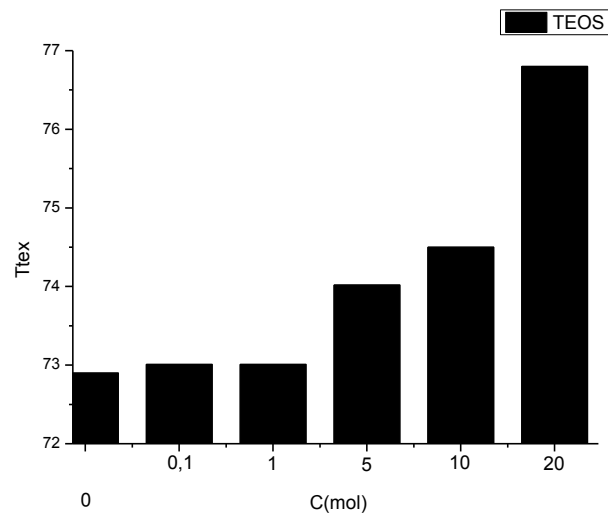


Figure III-5 : Variation du titre des fils en coton en fonction de la concentration du TEOS.

L'histogramme dans la figure III-5 illustre la variation du titre des fils en fonction de la concentration du TEOS.

Pour un temps d'impregnation de 24 h, nous avons constaté que le titre des fils augmente en augmentant la concentrations des sols. En effet, le titre est passé de 72,9 tex pour le fil brut à 73,01tex pour le fil traité dans le Sol-T1 jusqu'à atteindre 76,8 tex pour le fil traité dans le Sol-T5. Cette augmentation du titre peut etre justifiée par l'augmentation du taux de silice déposée sur le fils en fonction de la concentration du TEOS. Comme l'illustre la courbe dans la figure III-6, la prise en masse augmente en augmentant la concentration du TEOS. La plus grande valeur de 5,34 % a été calculée pour les fils traités dans le Sol-T5. L'équation du calcul de la prise en masse est la suivante.

$$\% \text{ prise en masse} = ((M-M_0)/M_0)*100.$$

Où :

- M_0 : la masse des fils avant traitement et M : la masse des fils après traitement.

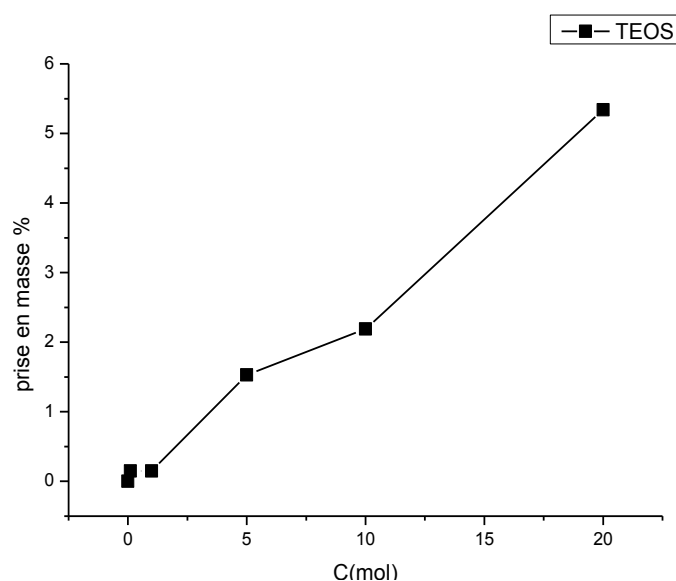


Figure III-6 : *Prise en masse des fils en fonction de la concentration du TEOS.*

c-2) Etude des propriétés mécaniques des fils

La résistance mécanique des fils correspond à la force mesurée lors de la rupture du fil sous traction. La ténacité correspond à la résistance ramenée à 1 tex, elle est exprimée en newtons ou en centinewtons par tex. Cela permet de comparer la résistance des fils indépendamment de leur diamètre. Dans ce travail, les mesures de ténacité ont été effectuées pour les fils imprégnés séparément dans les sols à base des deux précurseurs TEOS et CPTS pendant 2min, 2h et 24 h.

La figure III-7 illustre la variation de la ténacité des fils en fonction de la concentration des sols en CPTS et en TEOS pendant différents temps d'imprégnation. On remarque que quel que soit le temps d'imprégnation, la ténacité des fils augmente en augmentant la concentration des sols. Par exemple, pour un temps d'imprégnation de 24 h, la ténacité a augmenté de 15,99 cN/ Tex pour le fil brut à 24,54 et 23,42 cN/Tex pour le fils traité dans le Sol-T5 et le Sol-C5 respectivement. On remarque aussi que la ténacité des fils revêtus avec des sols à base du TEOS et du CPTS a légèrement augmentée en passant d'un temps d'imprégnation de 2min à 24 h.

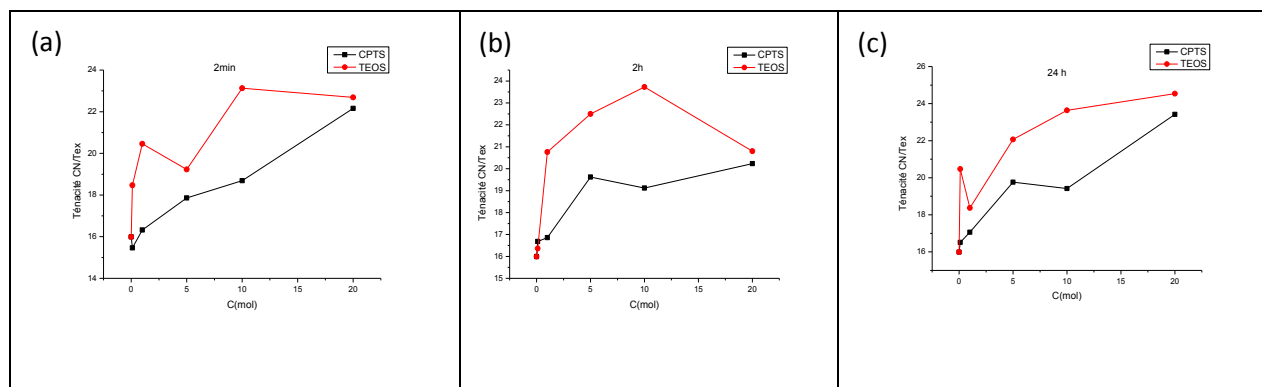


Figure III-7 : La ténacité des fils en fonction des concentrations du CPTS et du TEOS pour des temps d'immprégnation de (a)2min, (b) 2h, (c)24 h.

d) Conclusion

Les revêtements par voie sol-gel des fils textiles en coton n'altèrent pas leurs propriétés mécaniques. Dans le cas des deux précurseurs organosiliciés, les propriétés mécaniques des fils brutes ont été légèrement améliorées. Par ailleurs, les propriétés mécaniques des fils revêtus avec des sols à base du TEOS et du CPTS sont presque identiques. En revanche, les revêtements à base de TEOS ne sont pas homogènes par rapport à ceux relatifs au CPTS. C'est pour cela que dans la suite de ce travail, nous avons principalement utilisé des revêtements hybrides organiques-inorganiques à base de CPTS.

II-2-2) Cas des tissus

a) Choix des précurseurs

Les tissus ont été traités par des sols à base de CPTS pour obtenir des revêtements homogènes comme nous l'avons montré dans le cas du fil. En outre, la chaîne alkyle confère des propriétés hydrophobes aux revêtements, comme nous allons le voir au cours de ce chapitre. Pour cette étude, des tissus en coton(CO), en polyester(PES) et en polyamide (PA) ont été préparés (voir tableau III-3). Nous avons dans un premier temps étudié les différents paramètres qui influencent la fonctionnalisation de surface des textiles et caractérisé les échantillons par MEB et par analyse élémentaire. Par la suite, les propriétés d'absorption et hydrofuge ont été évaluées selon le standard AATCC- 22 et les propriétés mécaniques selon la norme ISO 13934 des textiles traités. Enfin, nous avons étudié la stabilité thermique par des

analyses ATG et le photo vieillissement de ces fibres en fonction des propriétés de non mouillabilité.

sols	Textile	Rapport molaire CPTS/HCl/EtOH/H ₂ O	Temps d'imprégnation
Sol-1	CO, PES, PA	1/0.008/60/55	2min, 2h, 24 h
Sol-2	CO, PES, PA	5/0.008/60/55	2min, 2h, 24h
Sol-3	CO, PES, PA	10/0.008/60/55	2min, 2h, 24h

Tableau III-3 : Les échantillons préparés à partir des sols en CPTS.

b) Etude de la morphologie et de la composition chimique des revêtements

Afin d'étudier la morphologie des revêtements déposés sur les tissus en CO, PES et PA par le procédé sol-gel, des observations MEB ont été réalisées. La morphologie typique des tissus de coton est rapportée dans la figure III-8-a. Comme prévu, la surface des tissus de coton non traités présente un certain niveau d'irrégularité, qui disparaît lorsque les tissus sont traités par le Sol-3 en CPTS pendant 24 h (figure III-8-d). Les figures 8-b et 8-c montrent respectivement les images MEB des tissus en PES et en PA non traités. Les deux tissus non traités ont une surface très lisse. Après traitement par le sol-3, des différences significatives ont été observées entre la surface des tissus non traités et celle des tissus traités. En effet, tous les tissus traités apparaissent recouverts par un film mince, homogène et continu (figure III-8-d, 8-e et 8-f), ce qui corrobore les résultats obtenus dans le cas du fil. La différence la plus notable provient du remplissage de l'espace entre les fibres avec le film de silice dans le cas des PES et des PA.

La composition chimique des tissus non traités et traités a été déterminée par l'analyse élémentaire qualitative. Les textiles non traités ne contiennent pas les éléments Si et Cl, tandis que pour ceux traités par le processus sol-gel, la présence de ces deux éléments a été identifiée (figure III-9) dans le cas du CO et du PA.

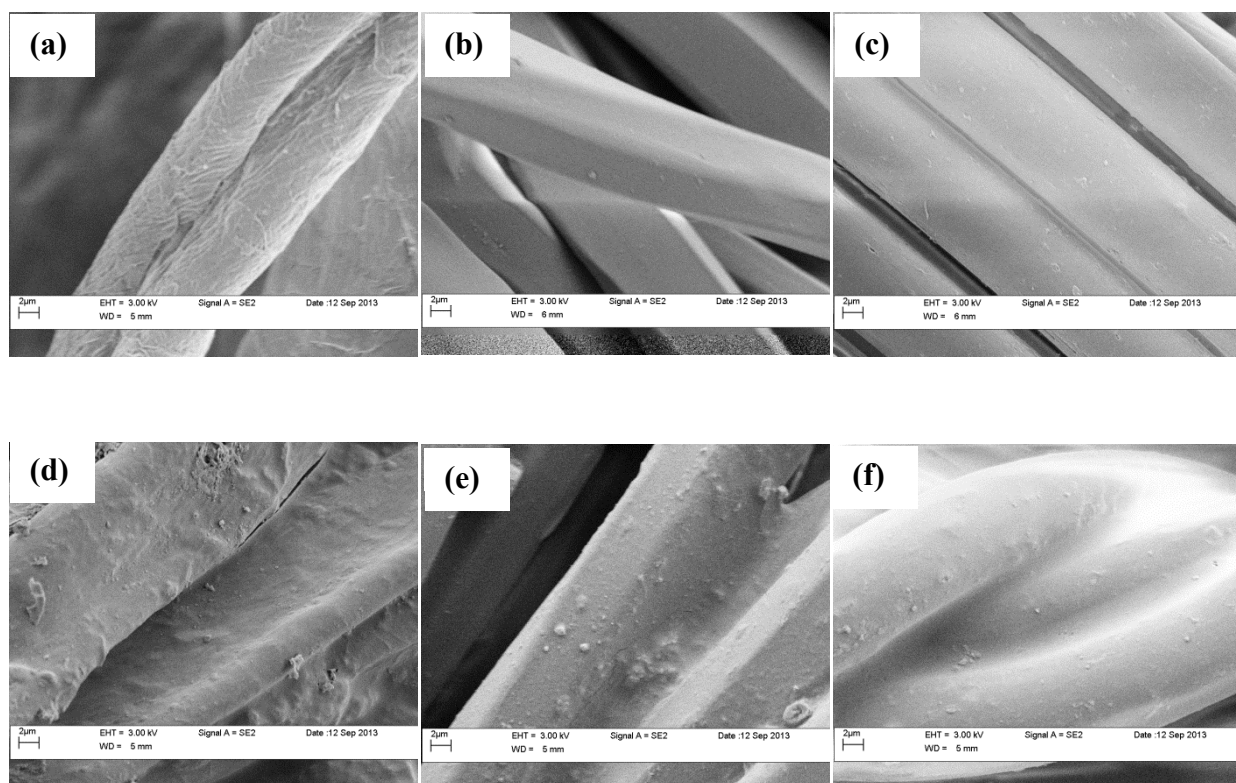


Figure III-8 : Clichés MEB des tissus non traités et revêtus par le sol-3, CO (a et d), PES (b et e), PA(c et f).

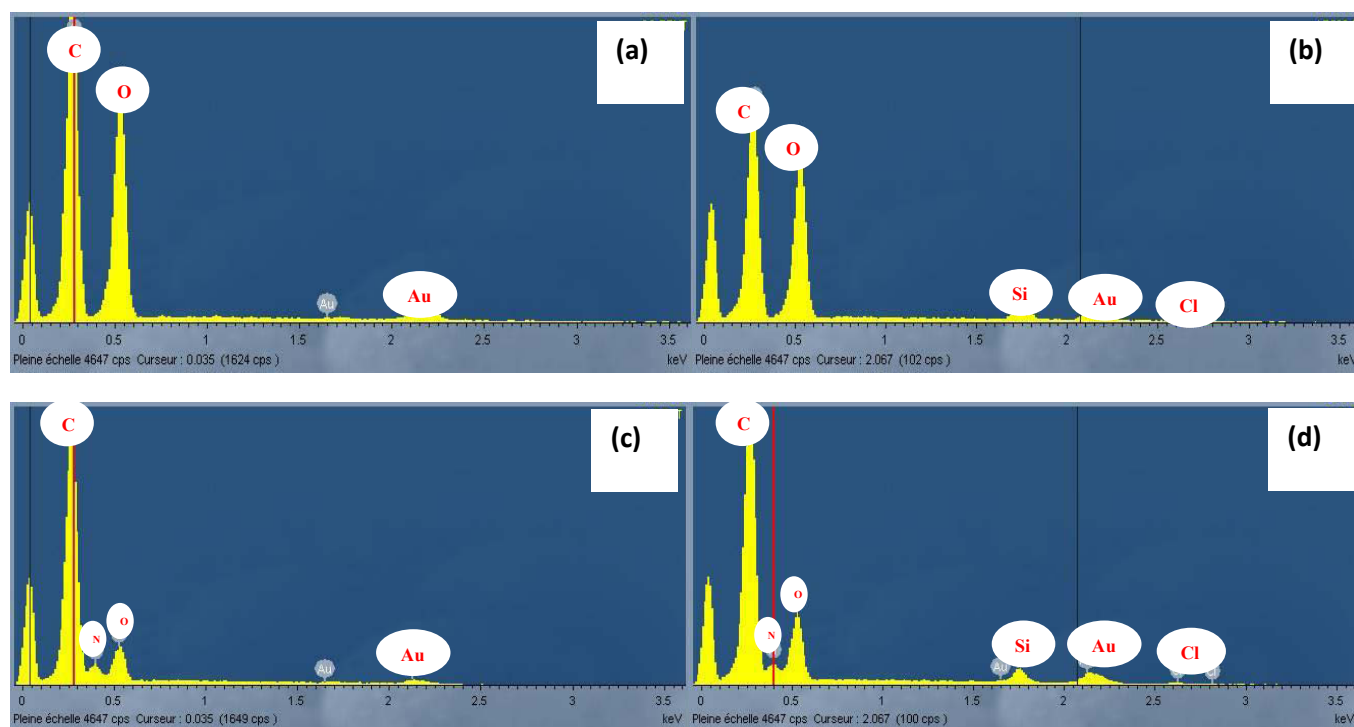


Figure III-9: Analyse EDX dans (a) et (c) CO et PA non revêtus, dans (b) et (d) CO et PA revêtus.

c)Analyse ICP

Pour déterminer la quantité de silicium qui a été déposée sur les tissus de CO, les analyses ICP / AES des tissus de CO revêtus avec les trois sols pour différents temps d'imprégnation ont été effectuées. Les résultats ont montré que la quantité de silicium déposée est affectée par la concentration en CPTS et le temps d'imprégnation (voir tableau III-4). En effet, la quantité de silicium déposée sur les tissus augmente avec l'augmentation du temps d'imprégnation des textiles et de la concentration en CPTS. La plus grande quantité de silicium déposée sur les tissus de CO a été obtenue pour les échantillons traités dans le sol-3 pendant 24 h.

Temps d'imprégnation.	Quantité de silicium en (ppm)		
	Sol-1-	Sol-2-	Sol-3-
2 min	10	40	90
2h	400	2200	3400
24h	6000	28000	57000

Tableau III- 4 : Quantité de silicium déposé sur les tissus en coton.

d) Propriétés mécaniques

Nous avons étudié l'influence de la concentration des sols sur la force maximale de rupture et l'allongement à la force maximale des tissus en coton, en PES et en PA selon la norme ISO 13934. Pour ce faire nous avons traité chaque tissu séparément par les Sol-2 et Sol-3 avec un temps d'imprégnation de 24 h.

D'après la figure III-10, nous avons constaté que l'application des organosilanes chlorés sur des tissus en coton n'affecte pas leurs propriétés mécaniques. Un tel résultat a déjà été rapporté par J. Alongi et al (2012) en utilisant le TEOS[9]. En revanche, dans le cas des tissus en PES et en PA nous avons constaté une légère amélioration de ces propriétés. En

effet, Dans le cas du polyester, la force maximale à la rupture est augmentée surtout dans les sens chaîne du tissu de 977N pour les tissus non traités à 1117 N pour les tissus traités dans le Sol-3. Dans le cas du polyamide, la force maximale à la rupture est augmentée respectivement de 695N pour les tissus non traités à 864N pour les tissus traités dans le Sol-3 et de 446 pour les tissus non traités à 492 N pour les tissus traités dans le Sol-3 dans les sens chaîne et trame du tissu. Cette différence entre les propriétés mécaniques peut être justifiée par le fait que le revêtement hybride agit comme un ciment entre les fibres des tissus en PA et en PES comme observé auparavant sur les clichés MEB dans la figure III-8.

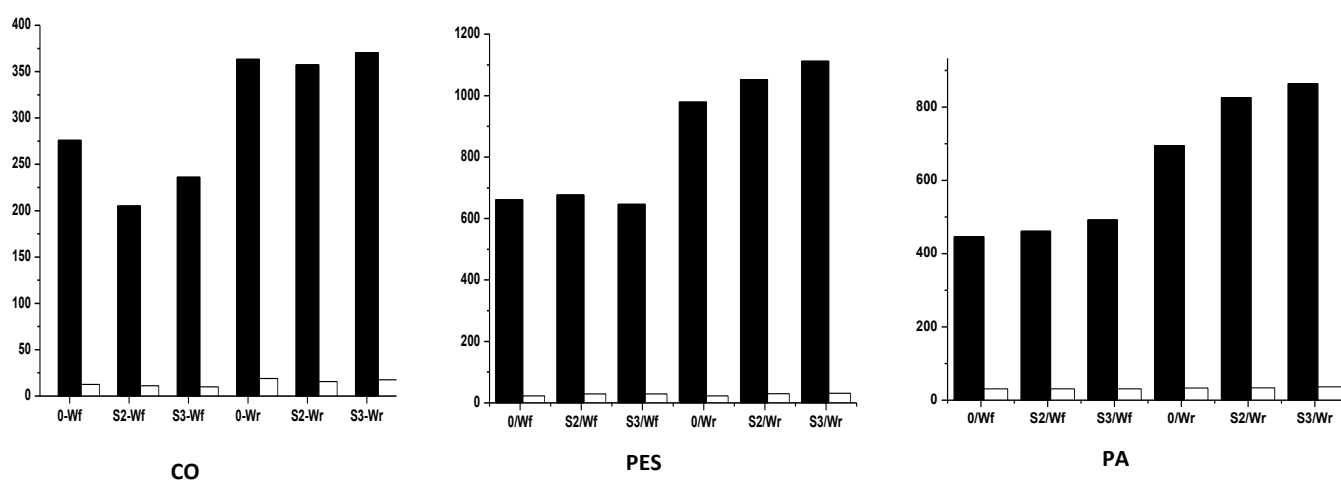


Figure III-10 : Force de rupture ■ Allongement à la rupture □ pour les échantillons en CO/PES/PA. Wr: sens chaîne .Wf: sens trame .0: Coton non traité. S2: sol-2, S3: Sol-3.

e) Propriétés hydrofuges

e-1) Test de la goutte d'eau et mesure de l'angle de contact

A l'aide d'un capillaire nous avons déposé quelques gouttes d'eau colorées à la fois sur les tissus revêtus et non revêtus. Comme illustré dans la figure III-11, la goutte d'eau colorée a été adsorbée par le tissu de coton non revêtu (image A). En revanche, les gouttes restent sur la surface du tissu revêtu par le sol-3 (image B). L'angle de contact avec une goutte d'eau a été mesuré à 97 ° pour les tissus en PES et à 123 ° pour les tissus en coton et en polyamides. Ces résultats nous ont permis de conclure que nous avons bien des tissus hydrofuges (angle de contact >90°)[10].

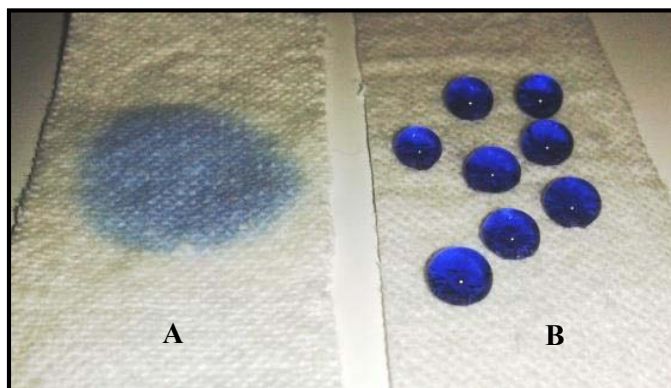


Figure III-11: Image A : coton non traité .Image B: coton traité.

e-2) Etude de la résistance au mouillage des tissus revêtus

e-2-1) Test de contact avec l'eau

e-2-1-1) Principe du test de contact avec l'eau

Pour évaluer les propriétés hydrofuges des revêtements sol-gel des tissus, un premier test de contact avec l'eau a été réalisé. D'après le protocole décrit par B. MAHLTIG et H.BOTTCHER[11]. Des échantillons en CO,PES et PA de (10cmx10cm) ont été immergés dans 300ml d'eau distillée pendant 1min. Le taux d'absorption est ensuite calculé selon la relation suivante :

$$\text{Taux d'absorption (\%)} = \frac{Mh - Ma}{Ma} \times 100.$$

Avec : **Ma**: la masse de l'échantillon avant le test. **Mh** : la masse de l'échantillon après le test.

e-2-1-2) Etude de l'Influence de la concentration du CPTS et du temps d'imprégnation

Pour effectuer cette étude, des tissus en CO, PES et PA ont été revêtus par les sols 1,2 et 3 avec un temps d'imprégnation de 24 h. Dans le cas des tissus en coton, le taux d'absorption d'eau a diminué en augmentant la concentration en CPTS. En effet , comme illustré dans la figure III-12, le taux d'absorption a été réduit de 340 % pour les tissus non

traités à 24% pour les tissus revêtus avec le sol-2 jusqu' à atteindre la valeur de 9% pour les tissus revêtus avec le sol-3.

En revanche, dans les cas des tissus en polyester et en polyamide, le taux d'absorption est stable indépendamment de la concentration des sols utilisés. La figure III-12 montre que les taux d'absorption sont réduits respectivement de 160 à 45% et de 204 à 4 % pour les tissus en PES et en PA.

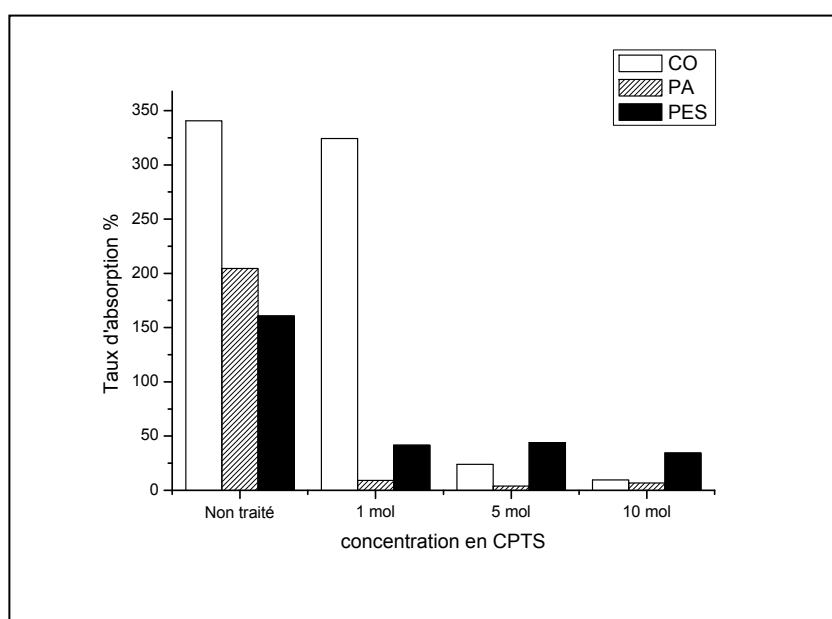


Figure III-12 : Taux d'absorption des tissus en CO/PA/PES revêtus (pour un temps d'imprégnation de 24 h) en fonction de la concentration en CPTS.

L'influence du temps d'imprégnation dans les sols 1 et 3 sur le taux d'absorption des tissus en CO, PES et PA a également été étudiée. Dans le cas des échantillons traités dans le sol-1, les résultats ont montré que le taux d'absorption n'est pas affecté par le temps d'imprégnation pour les trois tissus. (Figure III-13-a). En revanche, dans le cas des échantillons en coton traités dans le sol-3, le taux d'absorption a diminué en augmentant le temps d'imprégnation et la valeur optimale de 9% a été obtenue pour les tissus imprégnés pendant 24 h.

Ces mêmes résultats pour les tissus en coton ont été obtenus par Ferrero et Periolatto [12] en utilisant des sols fluorés ce qui montre l'importance de la bonne adhésion des précurseurs de fonctionnalisation avec les fibres du coton.

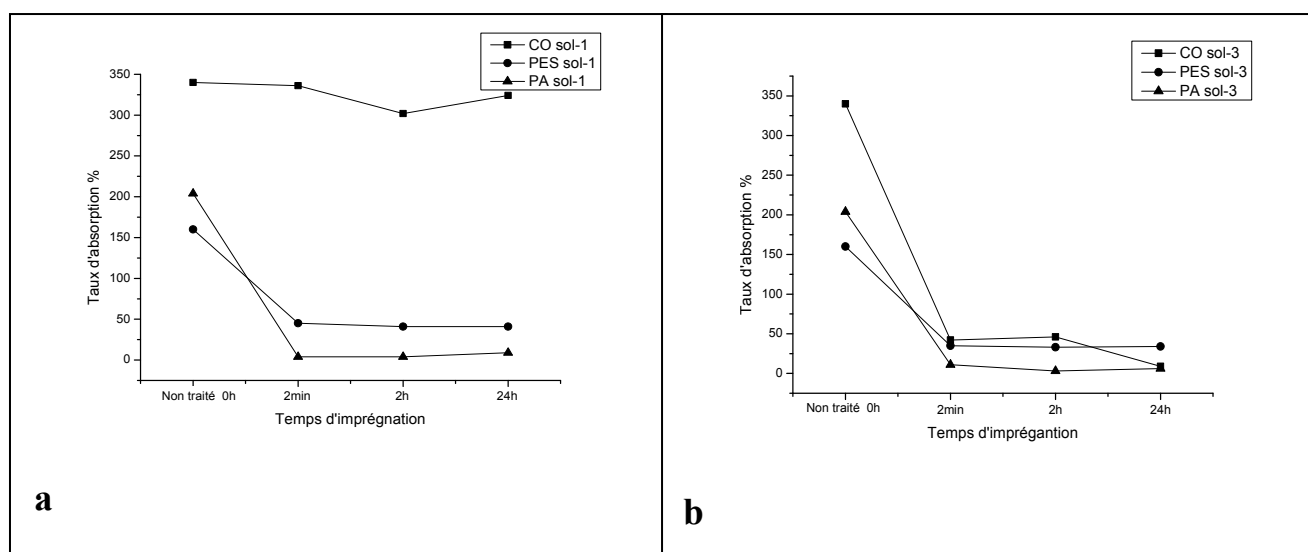


Figure III- 13 : Taux d'absorption des tissus en CO/PES/PA revêtu avec le sol-1(a) et le sol-3(b) en fonction du temps d'imprégnation.

e-2-2) Etude de la résistance des tissus en coton au mouillage

Ce test a été réalisé selon le standard international AATCC-22. Il consiste à étudier la résistance des tissus en coton au mouillage selon les conditions pratiques d'usage. Pour ce faire, nous avons utilisé 3 éprouvettes préparées à partir d'un tissu obtenu par imprégnation dans le sol-3 pendant 24 heures.

La figure III-14 montre l'aspect des échantillons revêtus et non revêtus après et avant le test.

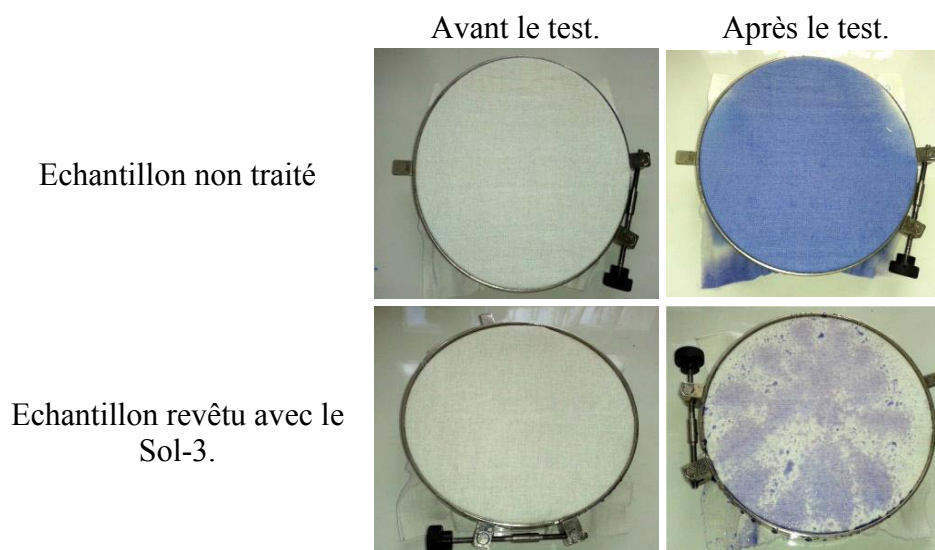


Figure III-14 : Images des échantillons avant et après le test de mouillage.

Après le test, nous avons immédiatement comparé les tissus tachetés avec la grille donnée par le standard (figure III-15).

On observe que les tissus non revêtus correspondent au rang 0 sur la figure III-15 ce qui signifie que le mouillage est complet sur toute la surface de l'échantillon. Les tissus revêtus correspondent au rang 70 ce qui signifie que le mouillage est partiel.

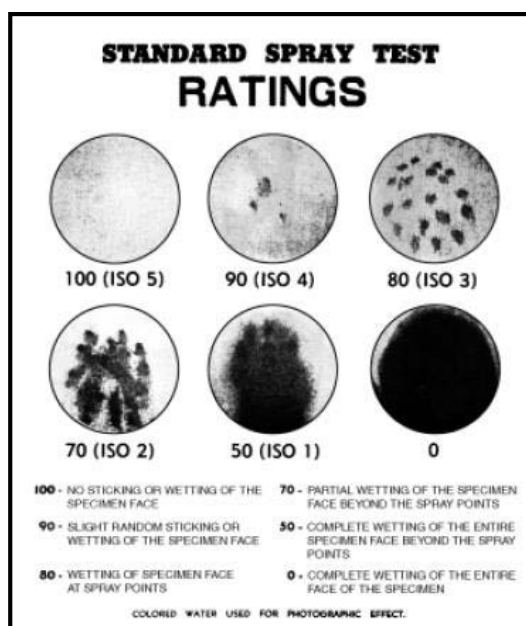


Figure III-15 : Grille d'évaluation du test de la résistance au mouillage.

Egalement nous avons déterminé le taux d'absorption des échantillons avant et après traitement. D'après le tableau III-5 nous avons constaté que le taux d'absorption est réduit de 235 % pour les échantillons non traités à 23 % pour les échantillons traités. Ce qui confirme les résultats du test du contact avec l'eau.

	Moyenne du poids avant le test(g)	Moyenne du poids après le test(g)	Taux d'absorption(%)
Coton brut	5.524	18.537	235
Coton traité	8.065	9.968	23

Tableau III-5: Taux d'absorption des échantillons non traités et traités.

f) Stabilité des revêtements

f-1) Stabilité des revêtements dans les solutions aqueuses

Afin d'étudier la stabilité des revêtements dans les solutions aqueuses, nous avons réalisé deux tests sur des tissus en coton revêtus avec le sol-3 pendant 24 h. Le premier test consiste à étudier la stabilité des revêtements dans des solutions alcalines par l'étude de leur solidité aux lavages. Le deuxième consiste à étudier leur résistance dans des solutions neutres.

f-1-1) pH alcalin

Les solidités au lavage des tissus en coton traité dans le Sol-3 pendant 24 h ont été effectuées selon la norme ISO 105-C06:2010.

Conditions du test :

Des échantillons de 4cm x 10cm ont été immergés dans 150 ml d'une solution de détergent ECE (European Colour fastness Establishment) phosphaté de pH = 9,7. Le lavage a été effectué dans l'Autowash (MESDAN, LAB) à 40 °C pendant 30 min. Les tissus ont été lavés en absence et en présence de 10 billes en acier assurant l'action abrasive. Les lavages ont été répétés selon 1 cycle, 3 cycles et 5 cycles.

Résultats :

Les résultats ont montré que les revêtements ne résistent pas à l'action abrasive due à l'utilisation de billes en acier. En effet, les propriétés de non-mouillabilité ont été perdues après 5 cycles de lavage consécutifs (Le taux d'absorption est de 255 % après 5 cycles de lavage). En revanche, en absence de billes en acier les propriétés de non-mouillabilité restent intéressantes même après 5 cycles de lavage (voir tableau III-6).

Cycle de lavage	Taux d'absorption de l'eau en présence de billes en acier (%)	Taux d'absorption de l'eau en absence de billes en acier (%)
1	59,5	16,4
3	86,9	21,4
5	255,5	25,9

Tableau III-6: L'influence des cycles de lavage sur le taux d'absorption des tissus en coton

f-1-2) pH neutre

Afin d'étudier la stabilité des bondes Si selon un pH neutre, des tissus en coton de 5cm x5 cm ont été émergés dans 40 ml d'eau de pH =7. Les tissus ont été laissés dans la solution pendant 1h, 4 h et 24h.

Résultats :

Les résultats ont montré que les propriétés de non mouillabilité restent intéressante justifié par un taux d'absorption de 10% pour les échantillons émergés pendant 1h et 4h et de 12 % pour ceux émergés pendant 24h.

3. Conclusion :

Ces résultats nous permettent de conclure que les bondes Si sont stables et ne s'hydrolysent pas en contact avec une solution alcaline ou neutre.

f-2) Stabilité thermique dans l'air

Afin d'étudier la stabilité thermique des tissus en CO, PES et PA revêtu par le sol-3 avec un temps d'imprégnation de 24 h , les courbes thermogravimétriques ont été enregistrées et rassemblées dans la figure III-16 et III-17.

Il est décrit dans la littérature que les fibres de CO se décomposent en deux principales étapes [13]. Pour notre cas, la première perte de masse est entre 25 à 250 ° C. Elle est principalement dûe à la déshydratation des fibres, qui est plus remarquable pour l'échantillon du coton non revêtu (figure III-16). La deuxième perte de masse, se situe entre 250 ° C et 500 ° C. Elle est attribuée à la décomposition du CO lui-même. La température de décomposition des tissus revêtus apparait inférieure à celle des tissus non revêtus. Ce résultat était attendu puisque la partie organique des groupements alcoxydes non-hydrolysés du revêtement hybride se dégrade plus tôt que les tissus en coton. Mais après 380 ° C, le CO non traité se décompose beaucoup plus rapidement que celui revêtu. On peut donc déduire que la partie inorganique du revêtement hybride joue son rôle de barrière thermique à partir de cette température [14].

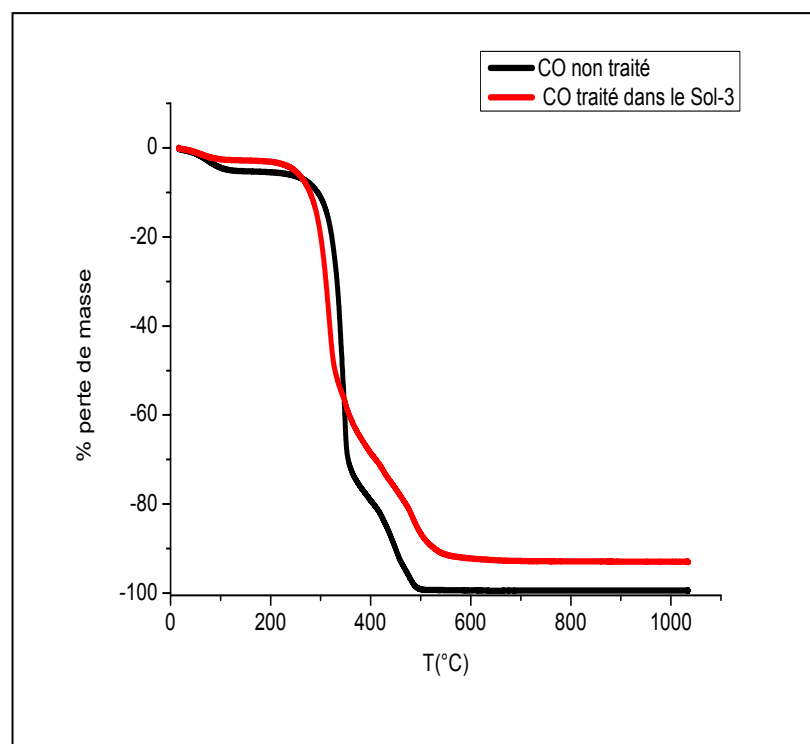


Figure III-16 : *Courbes ATG des tissus en coton dans l'air.*

En ce qui concerne les tissus en PES, un seul domaine de décomposition est observé entre 300 ° C et 650 ° C. Comme reporté dans la littérature[15], avec l'augmentation de la température les liaisons ester des polyesters subissent une scission, produisant des fragments de chaîne avec des groupements carboxyles et vinyles. Ces groupement terminaux sont réactifs et peuvent soit produire des oligomères cycliques volatils ou peuvent se décomposer en fractions volatiles telles que le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthylène, le benzène, le benzaldéhyde, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

En ce qui concerne les tissus en PA, ils se décomposent en trois étapes dans l'air produisant le CO₂, H₂O, NH₃ et HCN [16]. Comme pour les tissus en CO, la dégradation des tissus revêtus est plus lente. En outre, les trois tissus non traités sont complètement carbonisés avec une perte de masse de 100%(Figures III-16 et III-17), tandis que pour ceux revêtus, une masse résiduelle correspondant à la partie inorganique du revêtement hybride, est observée.

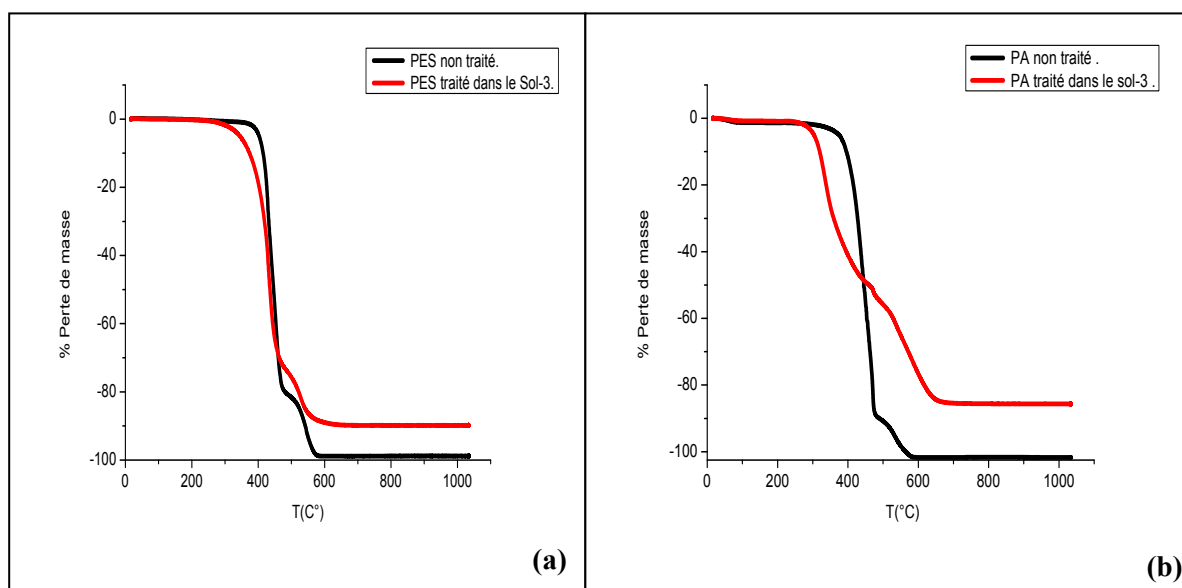


Figure III-17 : Courbes ATG des tissus en PES (a) et en PA (b) dans l'air.

f-3) Etude du photo-vieillissement

Pour étudier l'influence du photo-vieillissement sur les propriétés anti-mouillantes des revêtements sol-gel des tissus en CO, PES et PA, des échantillons non revêtus et revêtus avec le sol-3 ont été irradiés à 60 ° C pendant trois différents temps (10h, 100h et 200 h). Les irradiations ont été effectuées en présence d'oxygène à une longueur d'onde supérieure à 300 nm dans la SEPAP 12-24. Par la suite, le test de contact avec l'eau a été effectué pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont réunis dans la figure III-18.

Dans le cas des tissus en CO et en PA, le taux d'absorption d'eau des tissus a augmenté en augmentant le temps d'irradiation. Malgré cela ce taux reste inférieur à celui des tissus non revêtus et non irradiés (Figure III-18-a et 18-b). Par ailleurs, les propriétés anti-mouillantes des tissus non revêtus n'ont pas été affectées par le photo-vieillissement puisque après 200h d'irradiation le taux d'absorption en eau reste identique (figures III-18-d et 18-e). Ce qui indique que les films hybrides ont été dégradés sous irradiations UV-visible menant à de faible taux d'absorption d'eau mais toujours inférieur à celui des tissus non revêtus même après 200h du photo-vieillissement. En revanche, dans le cas des tissus en PES, le taux

d'absorption des tissus a légèrement diminué en augmentant le temps d'irradiation, (figure III-18-c). Ce comportement particulier peut être dû à la formation de composés hydrophobes à la surface de ces tissus pendant le processus du photo-vieillissement. Ces composés hydrophobes pourraient être produits au cours de la dégradation des PES puisque les mêmes résultats sont observés pour les PES non traités (figures III-18-f).

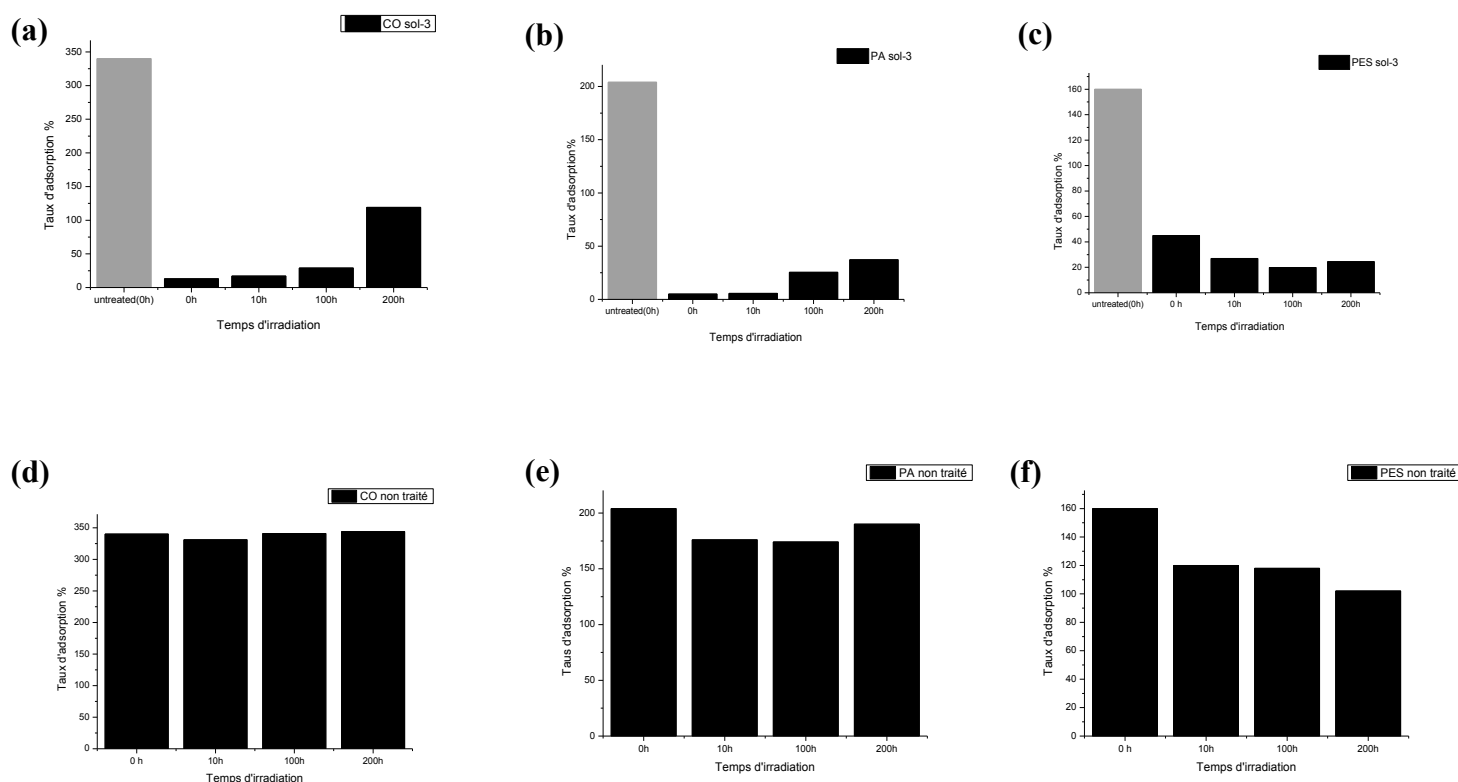


Figure III-18 : Taux d'absorption en fonction du temps du photo-vieillissement des tissus en CO/PA/PES (a, b, c) traités et (d, e, f) non traités.

g) Conclusion

Les surfaces des tissus en CO, PES et PA ont été modifiées par le processus sol-gel en utilisant des sols à base du CPTS. Indépendamment de la matrice textile, les tissus revêtus présentent une surface hydrophobe. Quel que soit le temps d'imprégnation, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les tissus revêtus avec des sols dont la concentration en CPTS est plus élevée. Les propriétés mécaniques des tissus en PES et en PA revêtus ont été améliorées en comparaison avec ceux non traités, tandis que les propriétés mécaniques des tissus en CO restent inchangées. De plus, l'étude thermique a mis en évidence que les tissus

revêtus sont plus stables thermiquement par rapport à ceux bruts. Finalement, l'étude du photo-vieillessement a mis en évidence que la dégradation du revêtement hybride a eue lieu avant les tissus tout en affectant les propriétés de mouillabilités.

II-2-3) Cas des tricots

a) Choix des précurseurs

Pour les tricots, nous avons réalisé des dépôts à partir des sols à base des mélanges TEOS/n-(propyltriethoxysilane) et TEOS/diphenyldiethoxysilane. Le TEOS sert à améliorer le réseau de silice, autrement dit la matrice inorganique. L'objectif est de choisir les précurseurs et les mélanges qui n'affectent pas la flexibilité et l'aspect final des textiles. Ces sols vont être utilisés pour la préparation des hybrides de classe I que nous allons discuter dans la prochaine partie.

Les tricots ont été préparés comme les tissus et les fils avec un rapport molaire précurseur alcoxyde / HCl/EtOH/H₂O de 5/0,008/60/55 pour un seul temps d'imprégnation de 2 min. Le tableau III-7 indique les formulations des sols utilisés.

TEOS (% molaire)	PTES (% molaire)	DETS (% molaire)
100%	P1(0%)	D1(0%)
75%	P2(25%)	D2(25%)
50%	P3(50%)	D3(50%)
25%	P4(75%)	D4(75%)
0%	P5(100%)	D5(100%)

Tableau III-7 : Sols préparés pour les revêtements sol-gel.

b) Analyses MEB

D'après les observations MEB, comme nous l'avons montré dans le cas du fil, l'utilisation du TEOS conduit à un revêtement avec des fissures. De même, les mélanges avec le DETS composés de deux groupements phényle non hydrolysable mènent à des revêtements non homogènes contenant des agglomérations sur toute la surface de la fibre (figure III-19).

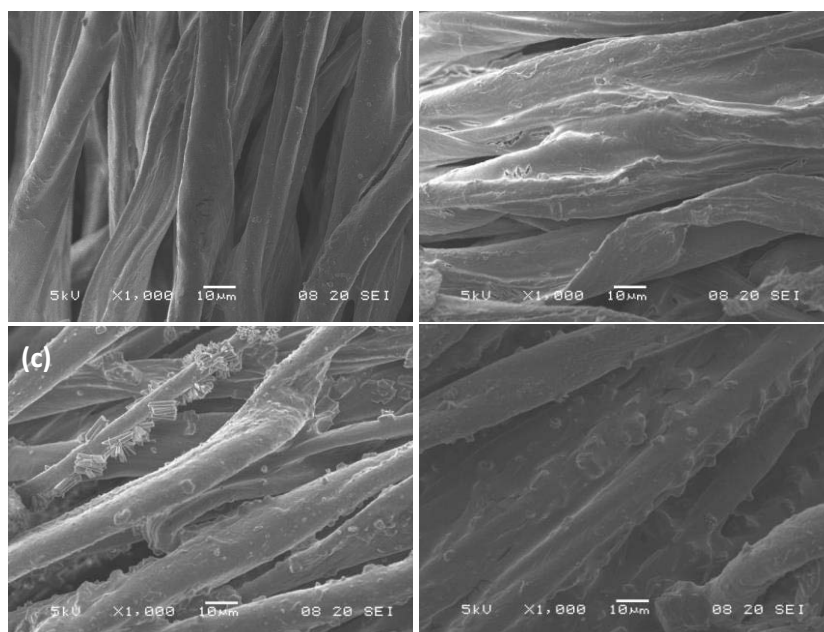


Figure III-19 : *Tricots revêtus avec des mélanges D2 (a), D3 (b), D4 (c) et D5 (d).*

Les sols contenant du PTES, de même que ceux à base de CPTS, mènent à des revêtements homogènes et flexibles comme illustré dans la figure III-20-b, III-20-d, III-20-e et III-20-f. C'est pour cela que nous les avons utilisés pour la préparation des hybrides de classe I. Pour choisir le mélange le plus convenable et le plus résistant nous avons réalisé le test d'abrasion.

c) Test d'abrasion

Afin d'évaluer l'adhésion des revêtements sur les surfaces textiles, nous avons réalisé le test d'abrasion selon la norme NF EN ISO 12947-1 par la méthode Martindale (page 68). Les clichés MEB dans la figure III-21 montrent les échantillons non traités, P1, P2, P3 et P4 après 500 tours de frottement. On observe que tous les revêtements sans exception commencent à se dégrader sous l'action abrasive mais que la fibre reste intacte. Ces résultats corroborent ceux obtenus dans le cas des revêtements à base du CPTS qui ont perdu leurs propriétés de mouillabilité après l'action abrasive.

Conclusion :

Les revêtements sol-gel à base du TEOS et du PTES se dégradent sous action abrasive quelque soit la formulation des sols. Ce qui permet de conclure que la perte des propriétés de mouillabilité des tissus revêtus à base du CPTS suite à la réalisation du test de

lavage en présence de l'action abrasive est due à la dégradation du revêtement. A la base de ces résultats nous avons choisi de travailler avec des mélanges 50 % TEOS/50 % PTES pour la préparation des hybrides de classe I que nous allons voir dans le chapitre I.

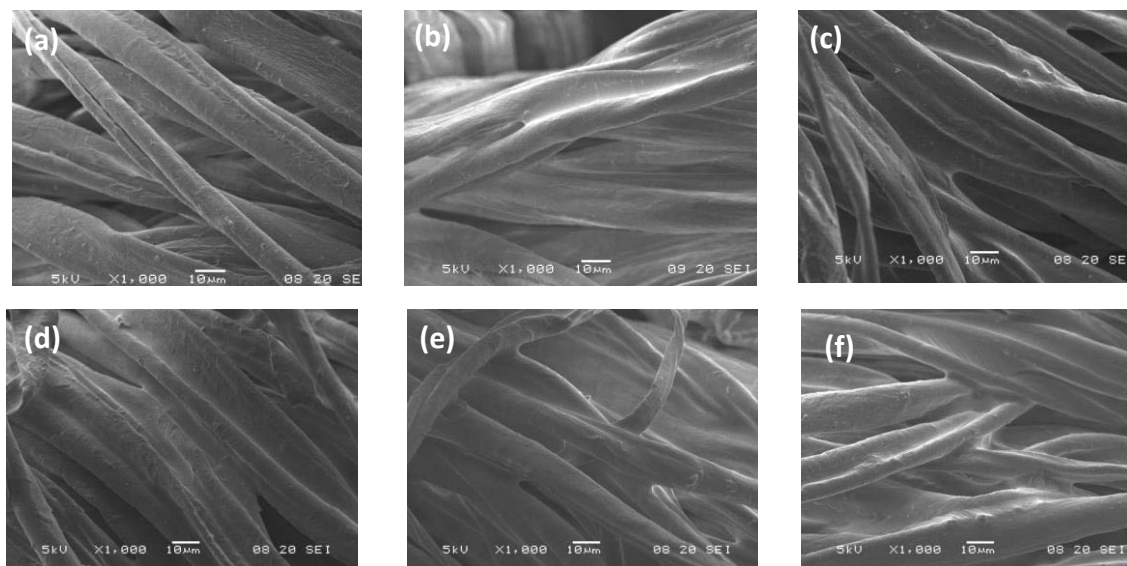


Figure III-20 : Tricot brut (a) et tricots revêtus avec des mélanges TEOS/PTES : tricot à 100 % TEOS (b), P2(c), P3 (d), P4(e), P5 (f).

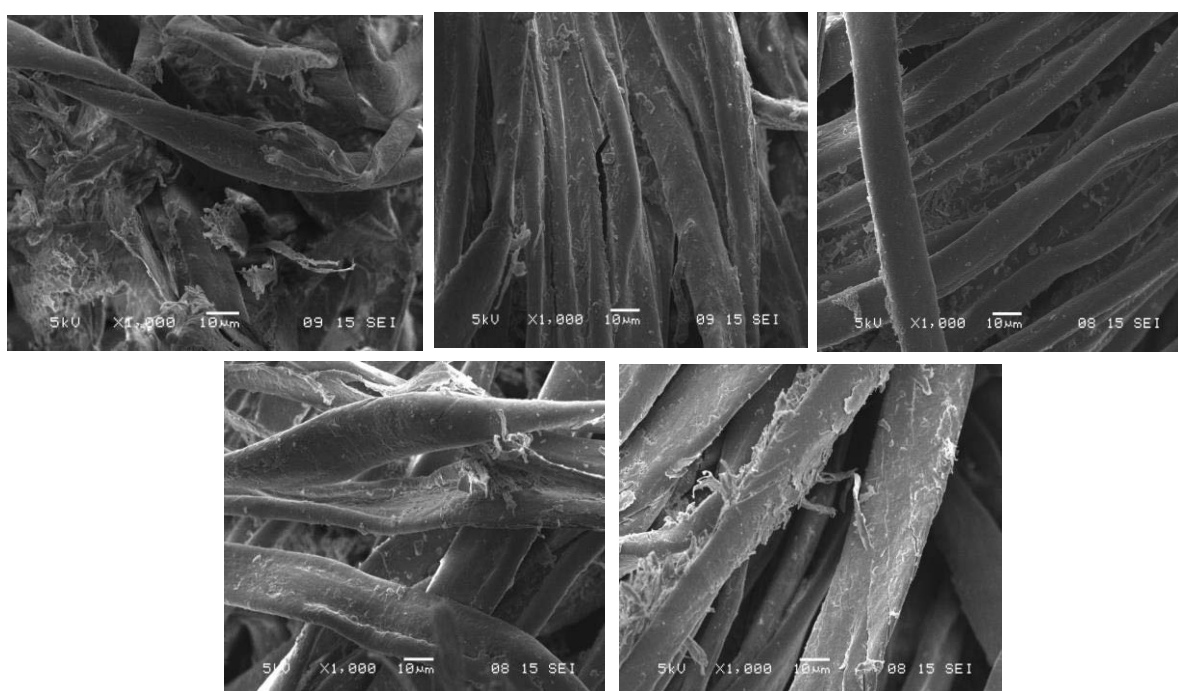


Figure III-21 : Clichés MEB des tricots après le test d'abrasion : l'échantillon non traité (a), P1(b), P2(c), P3(d), P4(e).

Chapitre II : revêtements sol-gel à base de liquides ioniques

Introduction

L'application que nous allons présenter dans ce chapitre repose sur l'utilisation des liquides ioniques pour la fonctionnalisation du textile par le procédé sol-gel.

De ce fait, le principe repose dans un premier temps sur la synthèse d'un liquide ionique à partir d'un alcoxyde de silicium chloré et du méthylimidazole et de la pyridine. Ensuite, le sel est greffé sur le coton par le procédé sol-gel. Finalement la métathèse est réalisée directement sur le tissu fonctionnalisé avec une solution diluée d' HPF_6 . Nous avons également étudié les propriétés de non mouillabilité, la stabilité thermique et la résistance à la flamme des textiles traités. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que nous avons bien réussi à concevoir un textile anti-mouillant et retardateur de flamme.

En particulier, le textile ainsi fonctionnalisé peut être utilisé dans des conditions d'exposition à la chaleur, notamment par chauffage, par exemple pour une tenue de protection, de travail, militaire ou pour des applications dans l'automobile. Pour d'autres applications, le textile fonctionnalisé peut être utilisé sous forme de blouses, de combinaisons ou de lingettes, de bandelettes non tissés, etc.

I) Méthode de préparation

Pour préparer les tissus fonctionnalisés avec les liquides ioniques nous avons optés pour deux voies de préparation. La première voie peut être considérée comme la suite des travaux réalisés avec le CPTS. En effet, comme illustré sur la figure III-22, l'idée consistait à faire réagir le 1-Méthylimidazole directement sur le tissu pour obtenir le chlorure du 1-Méthylimidazolium. Le tissu ainsi obtenu subira par la suite une métathèse avec de l' HPF_6 pour substituer le Cl^- par le PF_6^- .

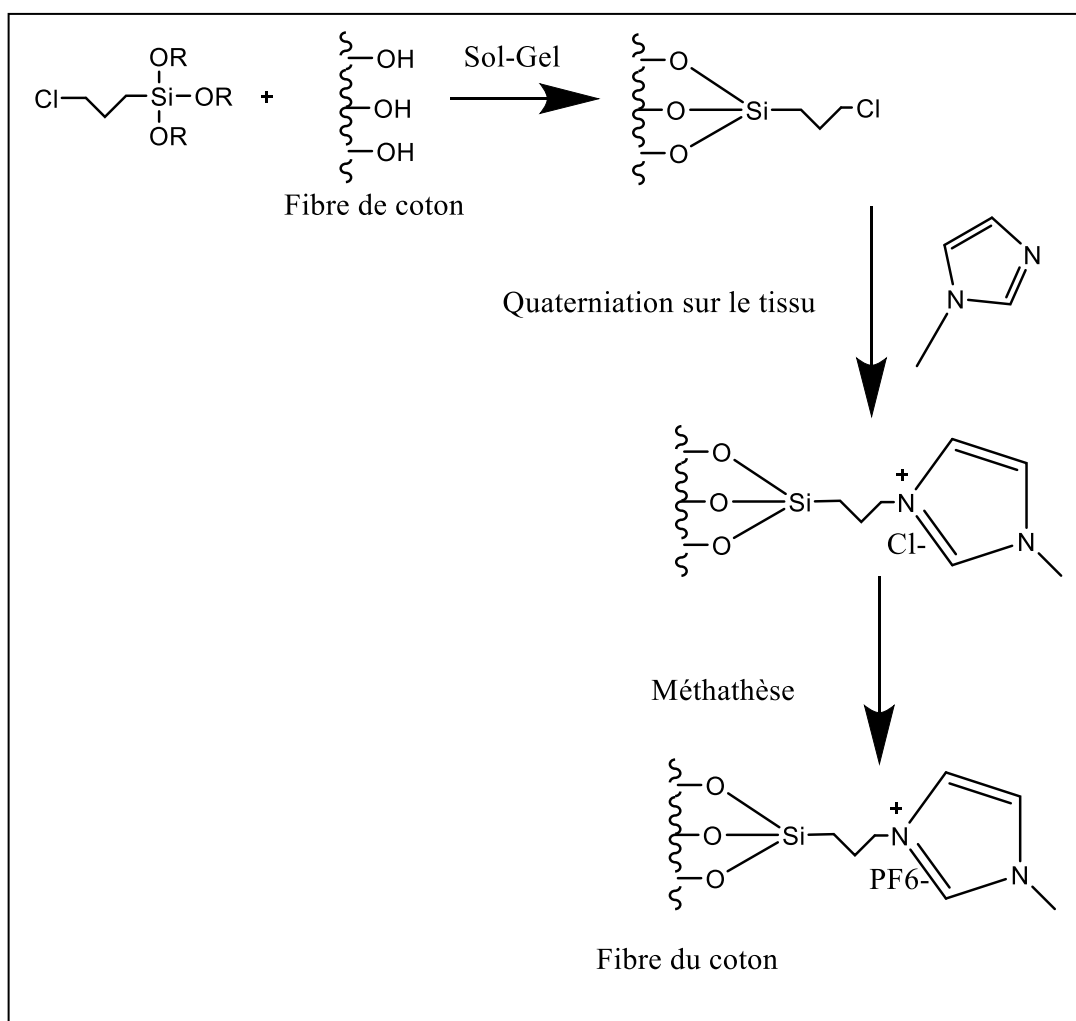


Figure III-22 : Voie 1 de préparation des textiles fonctionnalisés par les LIs.

I-1) Mode opératoire

0,511 g du coton traité au CPTS et 1ml du 1-Méthylimidazole sont mélangés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et laissé à 80 °C pendant 12 h. Le coton est récupéré et lavé deux fois à l'éthanol puis séché à l'étuve à 80 °C. A la fin de séchage nous avons remarqué une dégradation de la fibre justifiée par une perte en masse de 7% qui est due à la dégradation du film en CPTS causé par les frottements entre la fibre, le barreau et les parois du ballon. Pour remédier à ce problème, nous avons réorienté notre réflexion vers une méthode très originale qui consiste en la synthèse d'organosilanes dont la partie organique correspond à des LIs. A partir de ces derniers nous pouvons préparer des sols fonctionnels applicables sur le

textile par la technique du foulardage. Cette seconde voie de préparation, schématisée dans la figure III-23, implique les étapes suivantes:

- **Etape1** : Synthèse des sels d'onium greffables à base du 1-Methylimidazole et de la pyridine.
- **Etape 2** : Greffage des sels synthétisés dans l'étape 1 sur le textile par le procédé sol-gel.
- **Etape 3** : Echange de l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées.

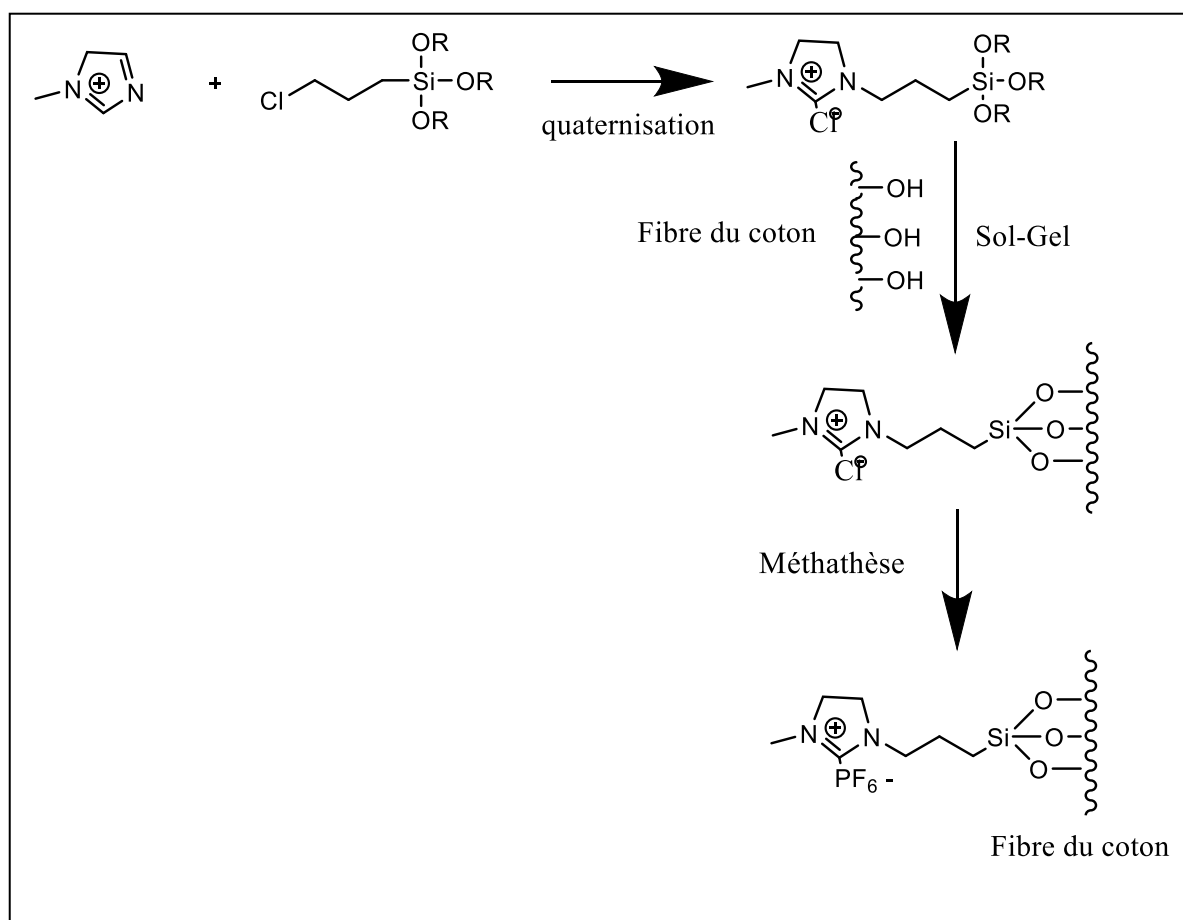


Figure III-23: Voie 2 de préparation des textiles fonctionnalisés par les LI.

I-1-1) Synthèse des sels d'onium greffables à base du 1-Methylimidazole et de la pyridine

La synthèse de nos deux sels d'oniums cibles est réalisée par quaternisation du 1-Methylimidazole et de la pyridine en présence du (3-chloropropyl)triéthoxysilane (CPTS) [17].

La figure III-24 illustre les schémas réactionnels de la synthèse du 1-Methylimidazolium et du pyridinium chloride triéthoxysilane (MCPTS et PCPTS).

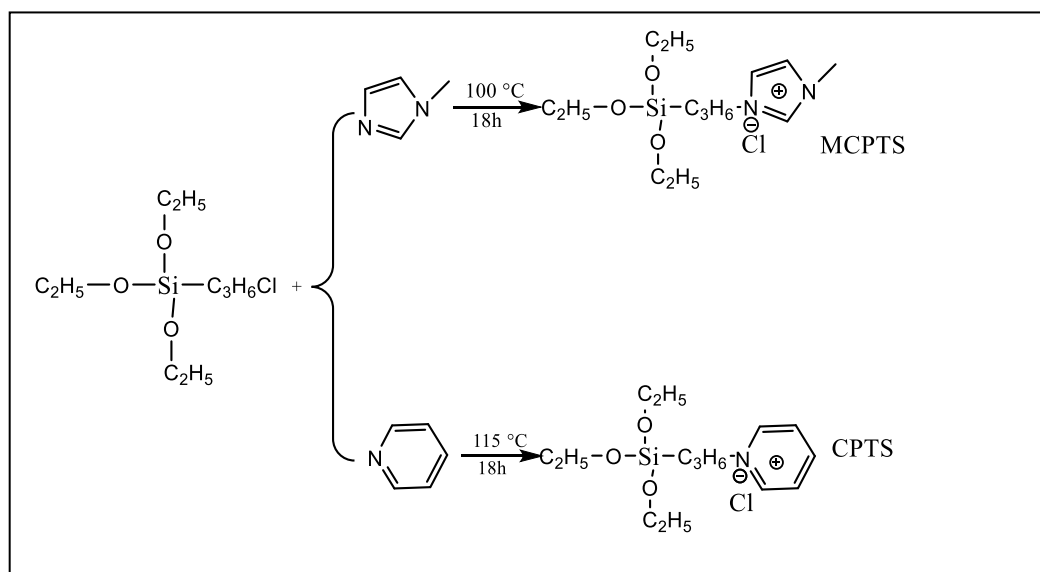


Figure III- 24 : Schéma réactionnel de la synthèse du MCPTS et du PCPTS.

I-1-2) Greffage des sels synthétisés dans l'étape 1 sur le textile par le procédé sol-gel

Après avoir synthétisé les deux sels, le MCPTS et le PCPTS, nous avons procédé à la préparation des sols à base de ces deux derniers. Pour ce faire, nous avons mélangé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant le MCPTS ou le PCPTS, l'eau distillée, EtOH (99%) et HCl (37%) sous agitation pendant 3h à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Le rapport molaire sel /HCl/EtOH/ H_2O est de 5/0,008/60/55. Ensuite, nous avons immergés les tissus dans les sols préparés puis nous les avons foulardés jusqu'à atteindre un « pick-up » de 80 % et séchés à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1h puis à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h dans une étuve.

La figure III-25 illustre les réactions d'hydrolyse et de condensation mises en jeu pendant la fonctionnalisation du coton par la voie sol-gel.

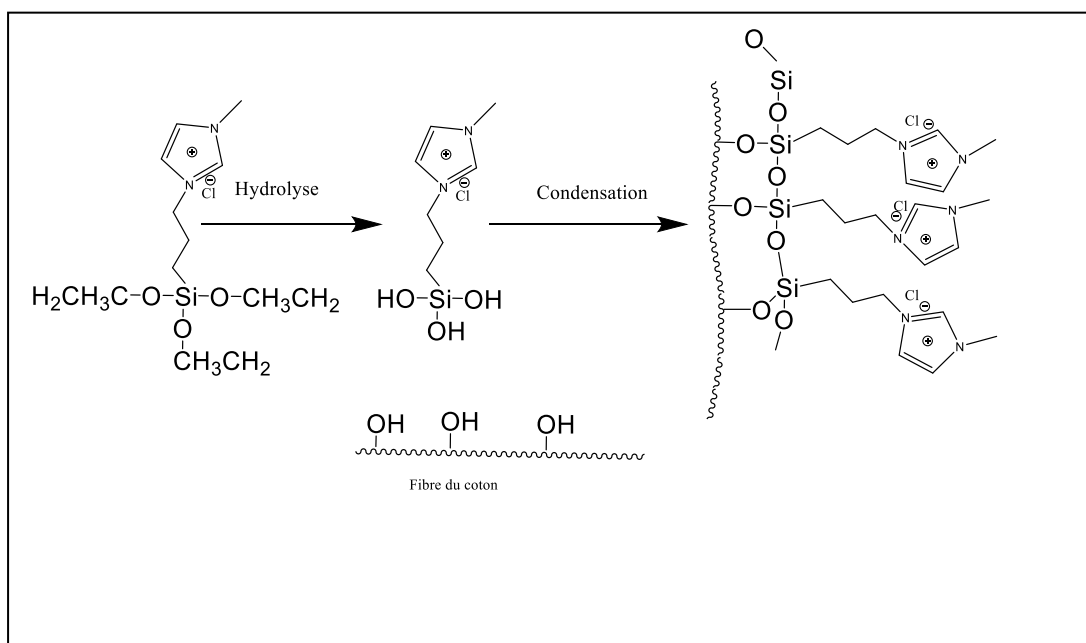


Figure III-25 : Réaction d'hydrolyse et de condensation mises en jeu pendant la fonctionnalisation du coton par le MCPTS par la voie sol gel.

I-1-3) Echange de l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées

Cette étape consiste à échanger les chlorures obtenus lors de l'étape précédente par le PF_6^- . Cet anion est ajouté sous forme de son acide l' HPF_6 .

I-2-3-1) Méthodologie : Les tissus revêtus avec le CPTS et le MCPTS dans l'étape précédente sont tout d'abord imprégnés par une solution diluée d' HPF_6 (0,66 mol/l) (figure III-26) puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l' HPF_6 résiduel et l' HCl libéré pendant la métathèse. Les tissus sont ensuite séchés à 80 °C ou à 120 °C pendant une nuit.

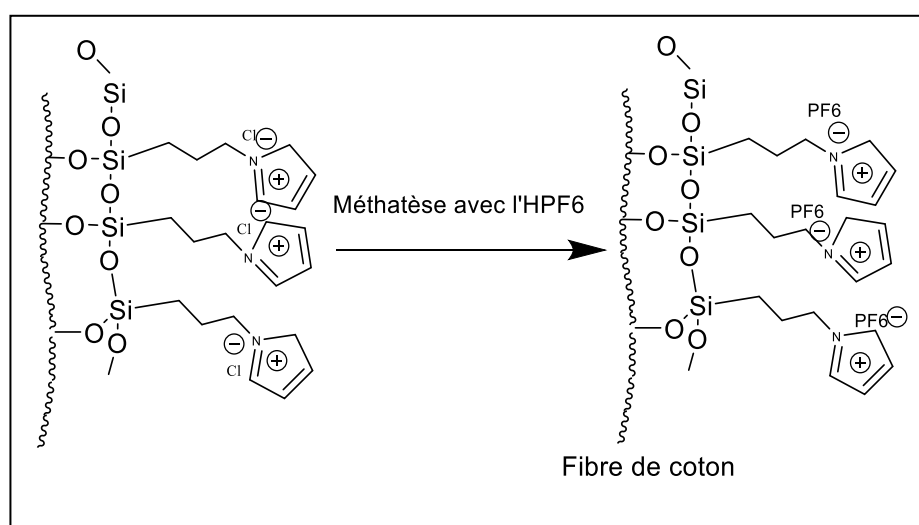


Figure III-26 : Réaction de métathèse entre la fibre du coton fonctionnalisée et l' HPF_6 .

I-2) Caractérisation des tissus revêtus

La figure III-27 présente les spectres IR des tissus [MCPTS] PF₆ et [PCPTS] PF₆ séchés à 120 °C. Sur le spectre du tissu non revêtu, le profil de la fibre du coton a été maintenu. Sur les deux autres spectres de nouvelles bandes caractéristiques des groupements Si-C et PF₆ à 1083 cm⁻¹ et 835 cm⁻¹ ont respectivement apparues [18]. Ces résultats nous permettent de conclure que l'échange d'anion avec l'HPF₆ a été bien effectué.

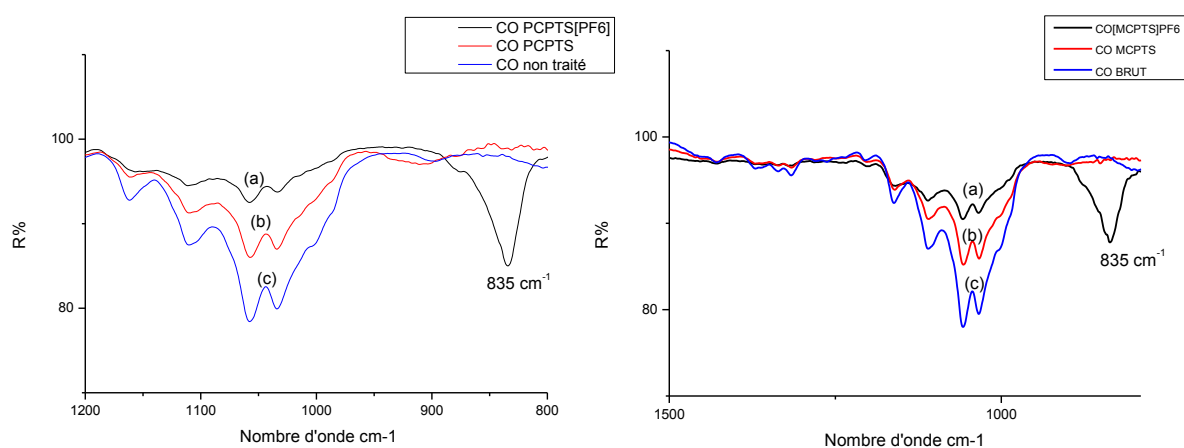


Figure III-27: Spectre IR (a) du coton fonctionnalisé avec [PCPTS] PF₆ et [MCPTS] PF₆, (b) du coton au PCPTS et MCPTS et (c) du coton brut.

La figure III-28 illustre les images MEB du coton avant (figure III-28-a) et après la réaction de la métathèse (figure III-28-b). On observe d'après la figure 28-b la formation d'un film sur toute la surface de la fibre du coton. L'analyse EDX du tissu fonctionnalisé au PF₆ montre la présence du N, P, F et Si et l'absence du Cl ce qui nous permet de conclure que la métathèse a bien eu lieu. (Voir figure III-29).

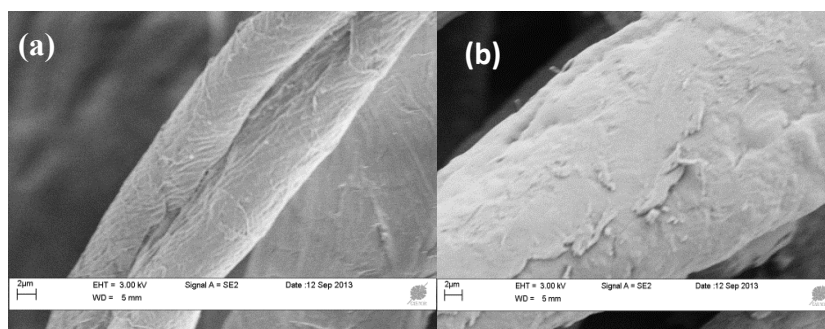


Figure III-28: Images MEB des tissus en coton non revêtu(a) et après la métathèse (b).

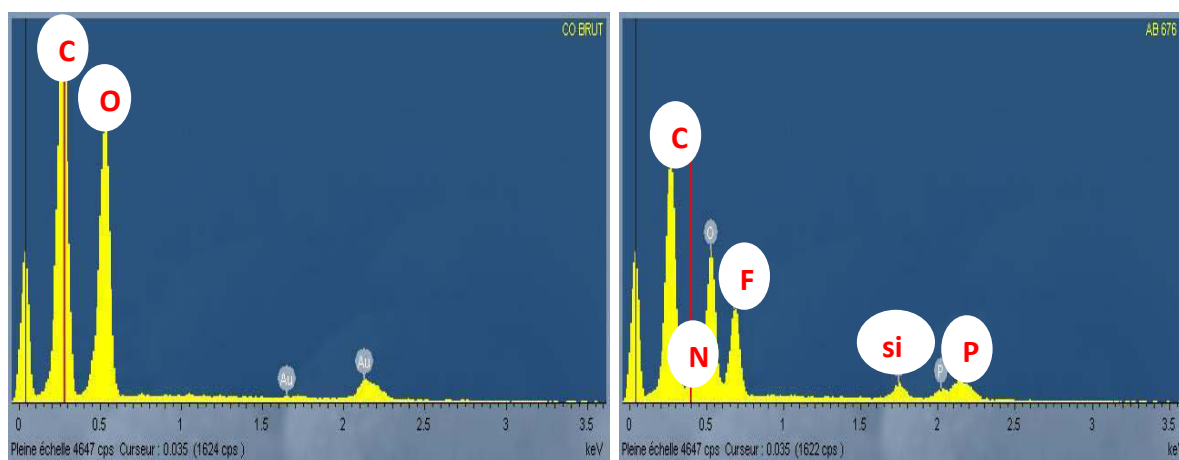


Figure III-29: Analyse EDX des tissus en coton. (a) coton non revêtu (b) coton après la réaction de la métathèse.

I-3) Etude des propriétés de non mouillabilité

Il est connu dans la littérature que les liquides ioniques ont à la fois un caractère hydrophile ou hydrophobe. Ce caractère est un paramètre important particulièrement pour l'étude de leurs propriétés de solvation. Les solubilités dans l'eau des dialkylimidazoliums sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation. Le tableau III-8 résume la miscibilité de quelques liquides ioniques dans l'eau [19, 20].

Liquides ioniques	Miscibilité dans l'eau
1-éthyl-3méthylimidazolium ; PF_6^-	Miscible
1-butyl-3méthylimidazolium : Cl^-	Miscible
1-butyl-3méthylimidazolium : PF_6^-	Non miscible
3,3'-(propane-1,3-diyl)bis(1-méthyl-1H-imidazol-3-ium) : PF_6^-	Non miscible

Tableau III-8 : La miscibilité des quelques liquides ioniques dans l'eau.

On remarque qu'en présence d'une longue chaîne alkyle et de l'anion PF_6^- , nous avons un caractère hydrophobe des liquides ioniques.

Ceci nous a permis de prévoir que les liquides ioniques greffés sur les textiles conféreront un caractère hydrophobe à ces derniers. Pour vérifier cela, nous avons réalisé deux tests pour étudier la non-mouillabilité : le test de la goutte d'eau et le test de contact.

I-3-1) Test de la goutte d'eau

A l'aide d'un capillaire nous avons déposé quelques gouttes d'eau colorées à la fois sur les textiles traités [MCPTS] PF₆ et non traités. Comme illustré dans la figure III-30 la goutte d'eau colorée a été absorbée par le tissu de coton non traité (image A). En revanche, les gouttes restent sur la surface du tissu fonctionnalisé par le PF₆ (image B). On peut donc conclure que les textiles fonctionnalisés présentent un caractère hydrophobe important.



Figure III-30 : Image A : coton non traité .Image B: coton traité.

I-3-2) Etude d'absorption des textiles traités

Afin d'évaluer les propriétés de non-mouillabilité des tissus fonctionnalisés, nous avons réalisé le test de contact avec l'eau de même manière que les tissus en CPTS.

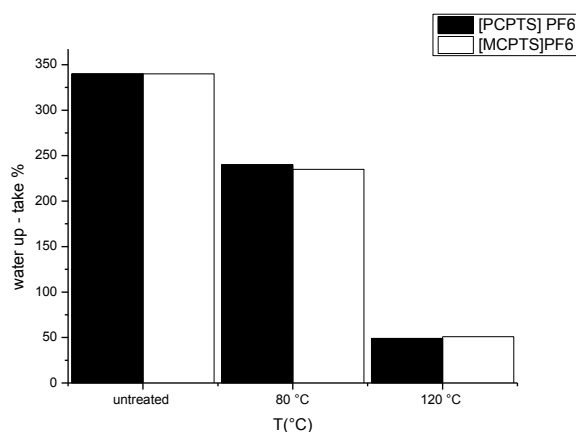


Figure III-31: Les propriétés de non-mouillabilités des cotons traités par le [PCPTS] PF₆ et le [MCPTS] PF₆ en fonction de la température de séchage.

La figure III-31 indique la variation du taux d'absorption pour chaque tissu en fonction de la température de séchage.

Dans le cas du coton traité au MCPTS, comme illustré dans la figure III-31 le taux d'absorption a été réduit de 340% pour l'échantillon non traité à 235% et 51 % pour les échantillons traités et séchés respectivement à 80 °C et 120 °C. De même, dans le cas du coton traité au PCPTS, le taux d'absorption passe de 340% pour l'échantillon non traité à 240% et 48% pour les échantillons traités et séchés respectivement à 80 °C et 120 °C.

I-4) Etudes de l'inflammabilité et de la stabilité thermique des tissus traités

I-4-1) Test d'inflammabilité

D'après la littérature, le processus sol-gel est une méthode utilisée pour améliorer la stabilité thermique et conférer des propriétés ignifuges aux textiles. Entre autres, les travaux menés par Jenny Alongi et al [21] ont montré que l'ignifugation des tissus en coton est réalisée par l'application de précurseurs de silice comme le 1,2-Bis (triethoxysilyl) éthane. Cette étude confirme les résultats que nous avons obtenus dans le cas du CPTS.

Dans cette partie, partant du fait que les Liquides ioniques ont une bonne stabilité thermique et que ce sont de bons retardateurs de flamme, nous avons étudié la résistance à la flamme des tissus en coton fonctionnalisés par ces derniers.

a) Méthodologie :

Des échantillons de tissu traités avec le [MCPTS] PF₆ ou le [PCPTS] PF₆, et de dimension 10 cm x 20 cm, ont été placés verticalement sur le porte-éprouvette (Figure III-32). Une flamme de butane de 4 cm a été appliquée à la partie inférieure des tissus pendant 20 s (durée maximale d'application de la flamme selon la norme ISO 6940 :2004(F)). Le brûleur a été placé perpendiculairement à 0,5 cm de la surface des tissus. La durée de persistance de la flamme a été chronométrée jusqu' à la fin du flambage de l'échantillon après retrait de la source d'allumage.



Figure III-32: Dispositif de réalisation du test d'inflammabilité.

b) Résultats et discussion :

Dans ce présent travail, la résistance à la flamme des tissus en coton traités avec du [MCPTS] PF₆ et [PCPTS] PF₆ a été améliorée. En effet, comme illustré dans l'image (a) de la figure III-33, le coton brut continue à flamber pendant 45 s après le retrait de la flamme (image d). La masse du résidu final correspond à 1% de la masse initiale et la surface brûlée est de 200 cm² (image b). Par contre les cotons fonctionnalisés avec les liquides ioniques ne prennent pas feu. Comme illustré dans les images (c) et (d) les tissus ne s'enflamment avec la présence de la flamme.

Echantillon	T1	Surface brûlée (cm ²)	T2	Résidu %
Coton brut	20 s	200	45 s	1%
Coton brut	20s	200	48s	1%
Coton [MCPTS] PF6	20s	60	Pas de flambage	92%
Coton [MCPTS] PF6	20s	56	Pas de flambage	93%
Coton [PCPTS] PF6	20s	57	Pas de flambage	92%
Coton [PCPTS] PF6	20s	54	Pas de flambage	92%

Tableau III-9: Résultats du test d'inflammabilité. T1 : durée de la flamme. T2 : temps comptabilisé après élimination de la flamme.

Les résistances à la flamme obtenues avec les organosilanes à base de liquides ioniques sont plus élevées par rapport à celles obtenues avec des alcoxydes de métaux comme les alcoxydes de silicium, de titane ou d'aluminium [9, 21]. Ces derniers aboutissent à une masse résiduelle aux alentours de 40 % de la masse initiale après l'application d'une flamme pendant 5 s. Pour notre part, une perte de masse de seulement 7 % a été observée après l'exposition des tissus à une flamme pendant 20 s. D'autres travaux ont été aussi reportés dans la littérature en utilisant de la silice dopée par le phosphore [22]. Les résultats obtenus montrent que les tissus en coton traités s'enflamment plus rapidement que ceux en coton brut, contrairement aux tissus traités par le PF_6 qui ne s'enflamment pas. La perte de masse est élevée par rapport à celle des tissus traités au PF_6 . 70 % pour les tissus phosphorés contre 7 % pour les tissus aux PF_6 .

La comparaison de ces résultats met en évidence que les tissus aux PF_6 combinés avec la silice résistent à la flamme beaucoup mieux que ceux traités avec la silice toute seule.

La figure III-34 présente les courbes thermogravimétriques des tissus non revêtu et revêtu au PF_6 via le MCPTS et le PCPTS.

Dans le cas du coton non revêtu, la dégradation présente trois principales étapes. La première étape démarre à 150 °C et implique deux voies compétitives qui sont le dégagement des produits volatiles et la carbonisation des produits aliphatiques. La deuxième étape démarre à 487 °C qui correspond à la conversion des produits aliphatiques carbonisés aux aromatiques produisant le mono et le dioxyde de carbone. La troisième étape c'est terminée à 800 °C et correspond à l'oxydation des produits carbonisés.

Dans le cas du coton revêtu, la dégradation présente plusieurs étapes. La première étape se termine à 287 °C dans laquelle la vitesse de décomposition est très rapide. Pendant la deuxième et la dernière étape la vitesse de décomposition diminue lentement jusqu'à la déshydratation et la carbonisation de la fibre à 600 °C. Contrairement à l'échantillon non traité qui a été décomposé en deux étapes avec un taux très rapide de dégradation. Pour comparaison la perte de poids à 600 °C était de 67% pour l'échantillon au PF_6 tandis qu'elle était de 98% pour l'échantillon non traité (tableau III-9). De plus le 1-Méthylimidazolium est plus stable que le pyridinium. Un comportement similaire a été déjà reporté dans la littérature[23].



Figure III- 33: Résultats du test d'inflammabilité.

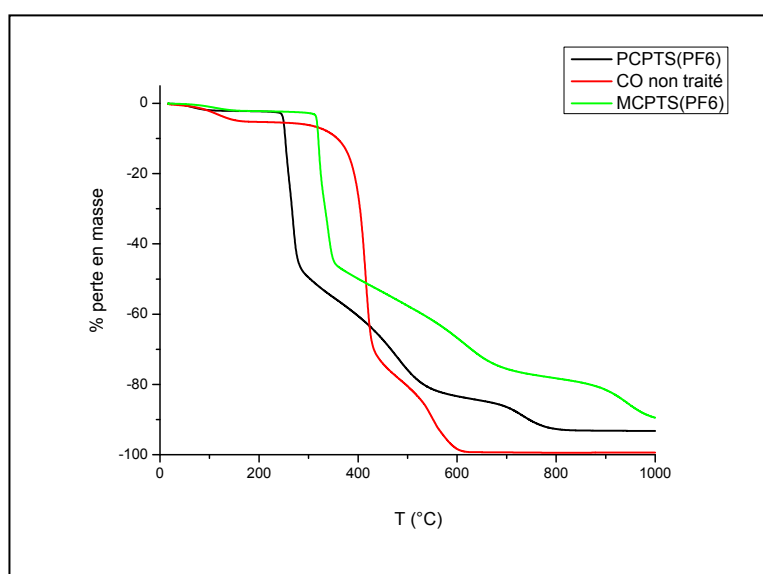


Figure III- 34: Courbes ATG du CO brut et fonctionnalisé aux LIs.

I-5) Conclusion

L'application des liquides ioniques sur des surfaces textiles par le procédé sol-gel a été bien réussie. Après avoir synthétisé deux sels d'oniums à base du Methylimidazole et de la pyridine nous les avons greffés sur des textiles en coton. Ces derniers ont par la suite subi une réaction de métathèse avec l' HPF_6 pour aboutir au anion PF_6^- . Les résultats ont montré que ces textiles présentent des propriétés hydrofuges et des propriétés ignifuges très importantes. De plus, l'étude thermique a mis en évidence que les tissus revêtus aux liquides ioniques sont plus stables thermiquement par rapport à ceux bruts.

Références bibliographiques

- [1] C.A. Milea, Bogatu, Duță, The influence of parameters in silica sol gel process, Bulletin of the Transilvania University of Braşov Series I: Engineering Sciences, (2011) 60-66.
- [2] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, Technique de l'ingénieur (2012).
- [3] A. Hou, Y. Shi, Y. Yu, Preparation of the cellulose/silica hybrid containing cationic group by sol-gel crosslinking process and its dyeing properties, Carbohydr. Polym., (2009) 201-205.
- [4] L.V.D. Schueren, K.D. Clerck, G. Brancatelli, G. Rosace, E.V. Damme, W.D. Vos, Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol-gel matrix, Sensors Actuators B: Chem, (2012) 27-34.
- [5] B.T. Barbara Simon, Boris Orel & Ivan Jerman, Sol-gel Technology for Chemical Modification of Textiles, www.wutwentenl/ctw/efsm//proceedings3pdf.
- [6] J. Barton, C. Guillemet, Le verre: Science et Technologie, (2005) 357-359.
- [7] F. Mammeri, Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel, Thèse de doctorat, (2008) 5.
- [8] F.-X. Perrin, Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel, Techniques de l'ingénieur, (2012).
- [9] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol-gel processes, Carbohydr. Polym, (2012) 2093– 2099.
- [10] Y. Yin, C. Wang, Water-repellent functional coatings through hybrid $\text{SiO}_2/\text{HTEOS}/\text{CPTS}$ sol on the surfaces of cellulose fibers, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects, (2013) 120-125.

- [11] B. Mahltig, F. Audenaert, H. Bottcher, Hydrophobic Silica Sol Coatings on Textiles—the Influence of Solvent and Sol Concentration, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, (2005) 103-109.
- [12] F. Ferrero, M. Periolatto, Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel, *Applied Surface Science*, (2013) 201-207.
- [13] D. Price, A.R. Horricks, M. Akalin, A.A. Farooq, Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (1997) 511-524.
- [14] J. Alongi, M. Ciobanu, J. Tata, F. Carosio, G. Malucelli, Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyester, Cotton, and Relative Blend Textile Fabrics Subjected to Sol-Gel Treatments, *J. Appl. Polym. Sci*, (2010) 1961–1969.
- [15] J. Alongi, G. Camino, G. Malucelli, Heating rate effect on char yield from cotton, poly(ethylene terephthalate) and blend fabrics, *Carbohydr. Polym*, (2013) 1327– 1334.
- [16] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides, *Chemosphere*, (2001) 601-607.
- [17] M. Tarkanovskaja, R. Völbe, K. Pöhlke-Esko, U. Mäeorg and all, Novel homogeneous gel fibers and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid, *Ceram. Int*, (2014) 7729–7735.
- [18] T. Kizaki, T. Matsumoto, S. Ogo, Dissolved N₂ sensing by pH-dependent Ru complexes, *Dalton Transactions*, (2010) 1339–1344.
- [19] C.F. Poole, Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, *J. Chromatogr. A*, (2004) 49-82.
- [20] J.-C. Chang, W.-Y. Ho, I.W. Sun, Y.-L. Tung, M.-C. Tsui, T.-Y. Wu, S.-S. Liang, Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions, *Tetrahedron*, (2010) 6150-6155.
- [21] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxysilane precursor, *Carbohydr. Polym*, (2012) 627– 635.
- [22] J. Alongi, C. Colleoni, G. Malucelli, G. Rosace, Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics, *Polym. Degrad. Stab*, (2012) 1334-1344.
- [23] M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.-J. Witkamp, Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids, *Thermochim. Acta*, (2007) 40–47.

Partie IV: Développement d'un textile fluorescent

Introduction

La lutte contre la contrefaçon a représenté en 2004 7 à 9% du commerce mondial, ce qui correspond à une croissance de 400% en dix ans. Les vêtements et accessoires représentent 51,5% de ce volume. Les grands pays contrefacteurs sont la Chine (58%), l'Afrique du Sud (7%) et la Russie (6%). Une des solutions envisagées pour garantir une traçabilité efficace du textile est d'effectuer un marquage fluorescent sur sa surface à l'instar des billets de banque[1]. Par conséquent, un des objectifs de ce travail était de développer des textiles pour le marquage anti-contrefaçon. Dans ce but, nous avons développé des marqueurs fluorescents, à longueurs d'ondes d'excitation spécifiques. Ainsi, leur présence dans des matériaux textiles pourra seulement être révélée si on les excite à des longueurs d'ondes très spécifiques à l'aide de sources UV par exemple. Ceci les rend très efficace pour assurer la traçabilité et la détection des articles contrefaits. Dans ce travail, ces traceurs textiles ont été développés en réalisant des revêtements sol-gel hybrides à base de fluorophores organiques.

Par ailleurs, nous avons également développé des sondes pH fluorescentes que nous avons greffé sur des matériaux textiles. En effet, les sondes de pH colorimétriques sont très simples à utiliser et permettent une détection visuelle ce qui les rend particulièrement attrayantes. D'autre part, les sondes fluorescentes (ou indicateurs fluorescents) de pH offrent une bien meilleure sensibilité que les indicateurs classiques tels que la phénolphthaléine, le bleu de thymol, etc[2]. Elles sont de ce fait largement utilisées en chimie analytique et bioanalytique, en biologie cellulaire (pour la mesure du pH intracellulaire), et en médecine (pour suivre les variations du pH et de pCO dans le sang).

Pour notre part nous avons développé des marqueurs fluorescents textile afin d'avoir une sensibilité au pH du milieu. Pour ce faire nous avons synthétisé des fluorophores dérivés des stilbènes et des fluorophores à cœur fluorène. Les fluorophores synthétisés sont regroupés dans le tableau IV-1.

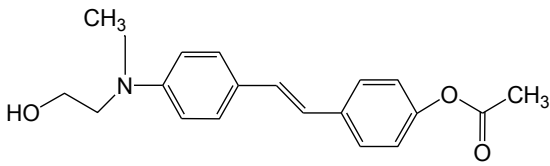
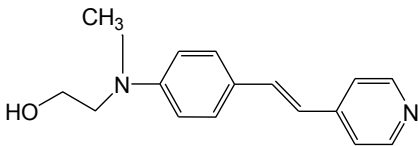
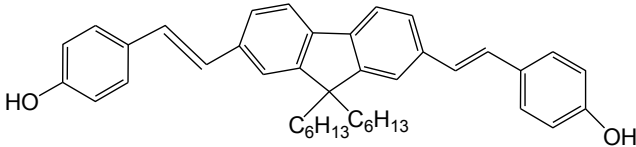
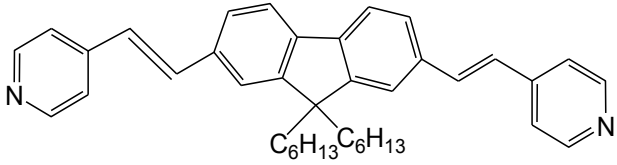
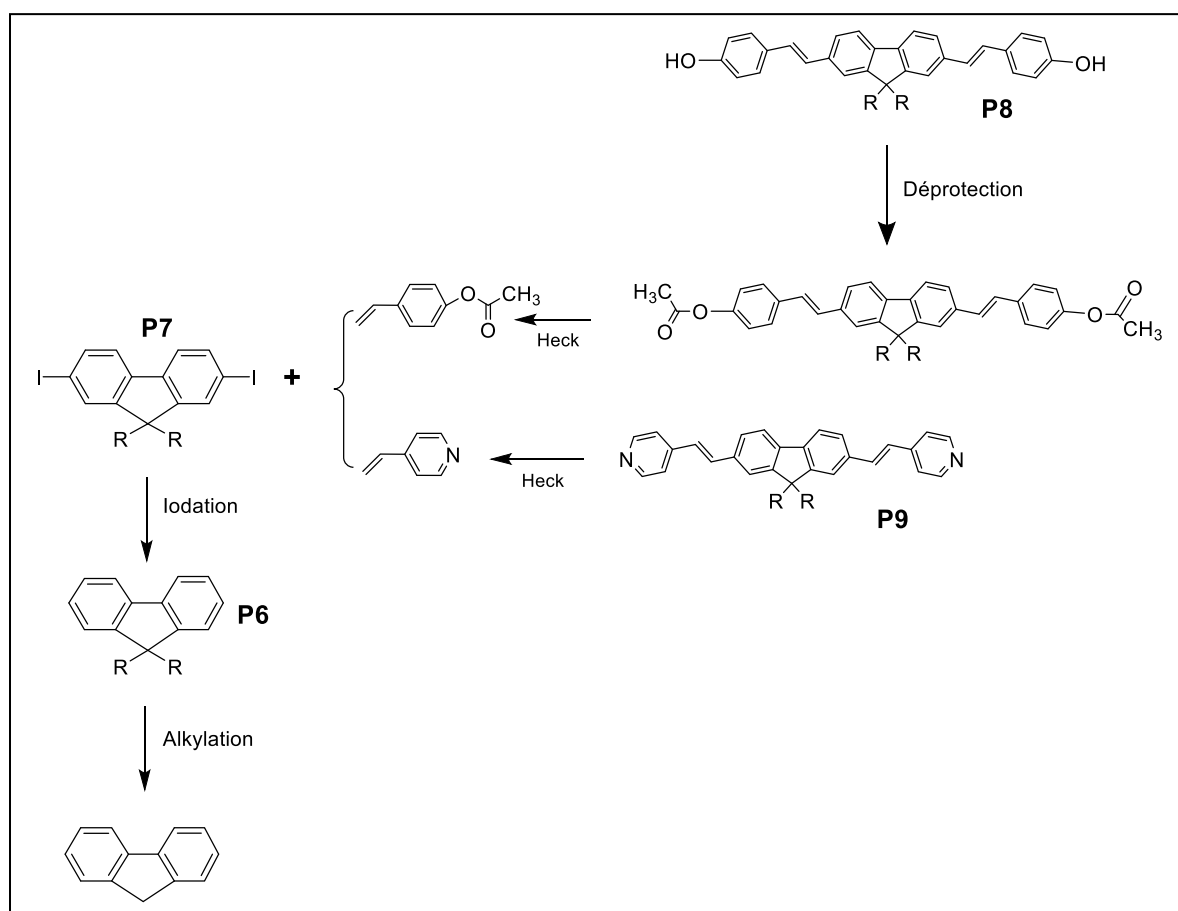
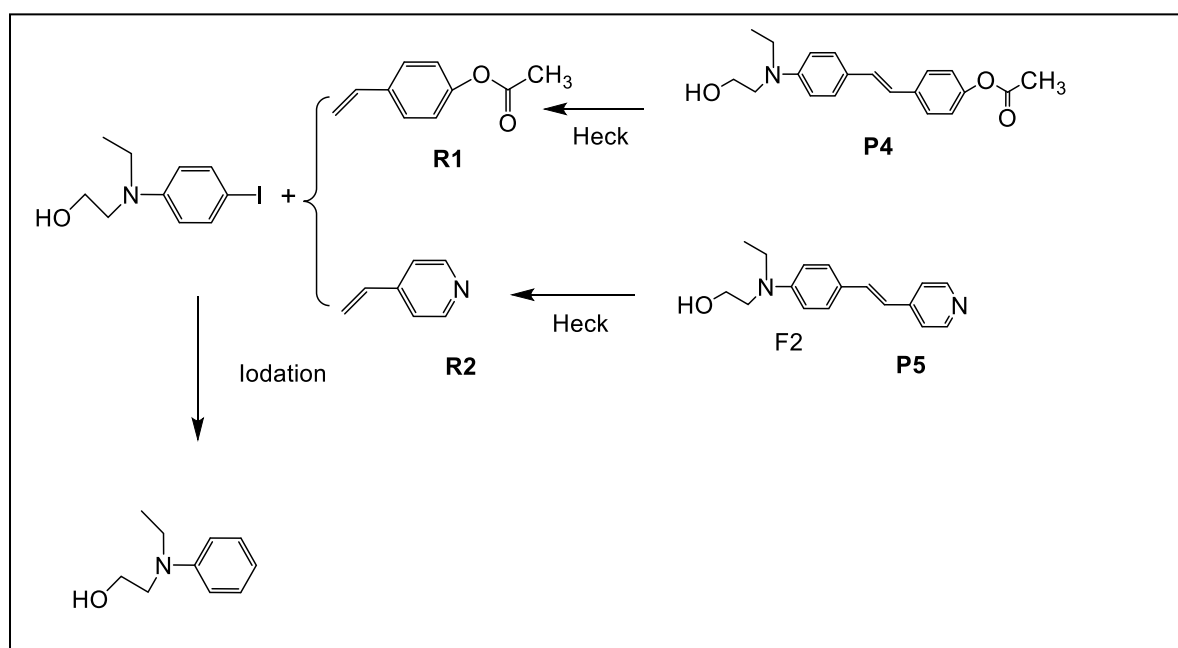
Symbole	Fluorophore
P4	 <p>2-(N-(4-acétoxystyryl) phényl)-N-éthylamino) éthanol</p>
P5	 <p>2-(N-(4-(2-(pyridin-4 yl) vinyl) phényl) amino) éthane-1-ol</p>
P8	 <p>4-(2-(4-(2-{7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phényl ester 7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phényl ester</p>
P9	 <p>4-(2-{7-[2(pyridine)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phényl ester</p>

Tableau IV-1 : Fluorophores synthétisés.

I) Stratégie de synthèse

I-1) Rétro synthèse

Des fluorophores dérivés des stilbènes P4 et P5 ont été obtenus par réaction d'iodation du 2-[Ethyl (4-iodophényl) amino]éthanol suivie d'un couplage de Heck. Des fluorophores quadripolaires à cœur centrosymétriques sont obtenus à partir de cœurs fluorène alkylés et iodés et sur lesquels on fait réagir des bras mono fonctionnalisés et portant le groupe électro-actif terminal. Les schémas IV-1 et IV-2 représentent respectivement la rétrosynthèse des fluorophores P4, P5, P8 et P9.



I-2) Synthèse des molécules cibles

I-2-1) Molécules dérivées du stilbène :

a) Iodation du 2-(N-éthylanilino)éthanol

Le 2-[Ethyl(4-iodophényl)amino]éthanol est obtenu par iodation en milieu basique de la 2-(N-éthylanilino)éthanol avec un rendement de 99% [3].

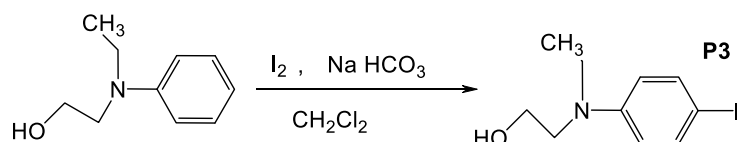


Schéma IV-3 : Iodation du 2-(N-éthylanilino) éthanol.

b) Couplage de Heck

Nous avons étudié le couplage de Heck à partir du composé **P3** avec le 4-acétoxystyrène **R1** et le vinyle pyridine **R2**, ce qui a permis d'obtenir les fluorophores **P4** et **P5** avec des rendements respectifs de 86 % et de 72 %.

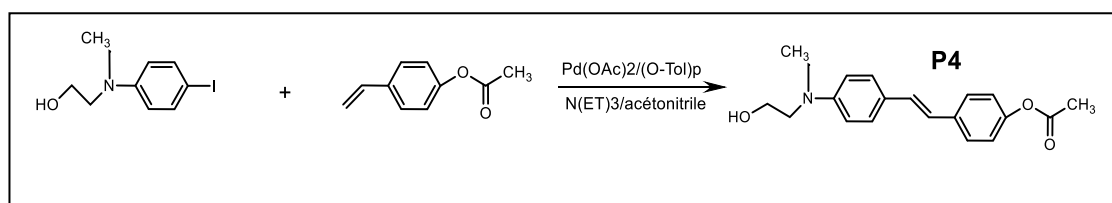


Schéma IV-4 : Synthèse du produit 4.

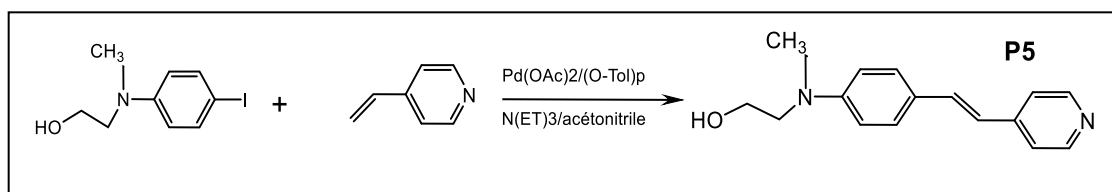


Schéma IV-5 : Synthèse du produit 5.

I-2-2) Molécule à cœur fluorène

a) Alkylation du cœur fluorène

Afin d'assurer la solubilité des fluorophores dans les solvants organiques, tous les cœurs fluorènes synthétisés posséderont des chaînes hexyles en position 9. Le 9,9-di(hexyle)-9H-fluorène est obtenu avec un rendement de 85% par réaction du fluorène commercial avec le 1-bromhexane, en présence du *potassium tetrabutoxide* dans le THF.

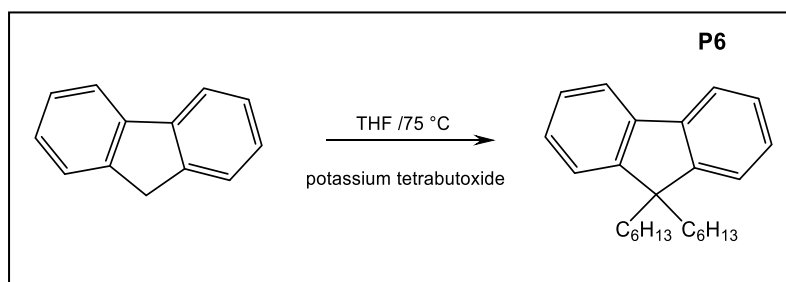


Schéma IV-6 : alkylation du coeur fluorène.

b) Synthèse du cœur dihalogéné

Le fluorène diiodé **P7** est une molécule très intéressante pour accéder aux fluorophores cibles. Elle peut être utilisée dans plusieurs types de réactions, tels que les couplages croisés de type Heck ou Sonogashira, mais aussi pour les échanges halogène-métal.

Elle est obtenue par substitution électrophile aromatique sur le 9,9-di(hexyle)-9H-fluorène 1.

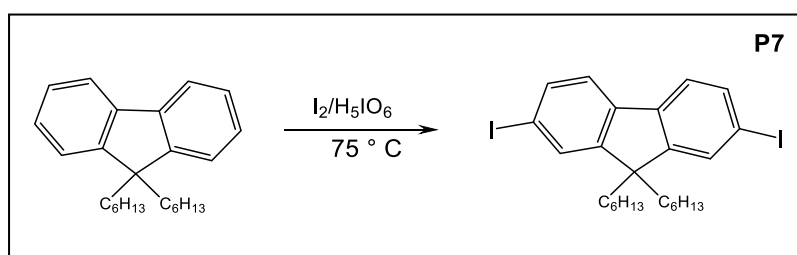


Schéma IV-7 : Iodation du coeur fluorène alkylé.

L'iodation s'effectue en milieu oxydant pour renforcer le caractère électrophile du diiode (rendement : 99%)[4].

c) Assemblages cœur-bras

Nous avons étudié le couplage de Heck à partir du cœur diiodé **P7** avec le 4-acetoxystyrène **R1** et la vinyle pyridine **R2** ce qui a permis d'obtenir respectivement les fluorophores **P8'** et **P9** avec un rendement de 30 %. La déprotection du groupement phénol est réalisée en milieu basique dans l'éthanol (NaOH/EtOH), suivie d'une protonation par l'acide chlorhydrique pour conduire au fluorophore **P8** avec un rendement de 27 % [5].

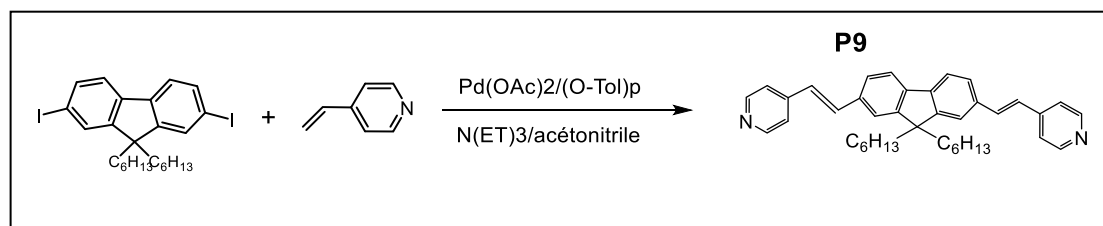


Schéma IV-8 : Synthèse du produit 9.

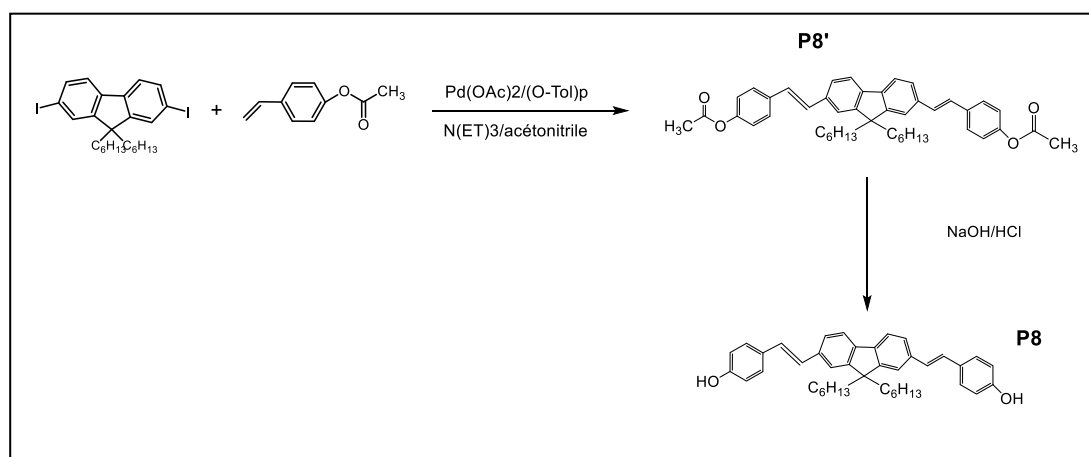


Schéma IV-9 : Synthèse du produit 8.

II) Etudes de photoluminescence des fluorophores en solutions

Les courbes de rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation des fluorophores synthétisés dans ce travail (**P4**, **P5**, **P8** et **P9**) sont présentées dans la figure IV-2. Ces mesures ont été réalisées avec des solutions très diluées dans l'éthanol avec des concentrations $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

On définit les rendements quantiques internes Φ_i et absolu Φ_a par les rapports :

$\Phi_i = \text{Nombre de photons émis} / \text{nombre de photons absorbés}$.

$\Phi_a = \Phi_i \times \text{absorbance}$.

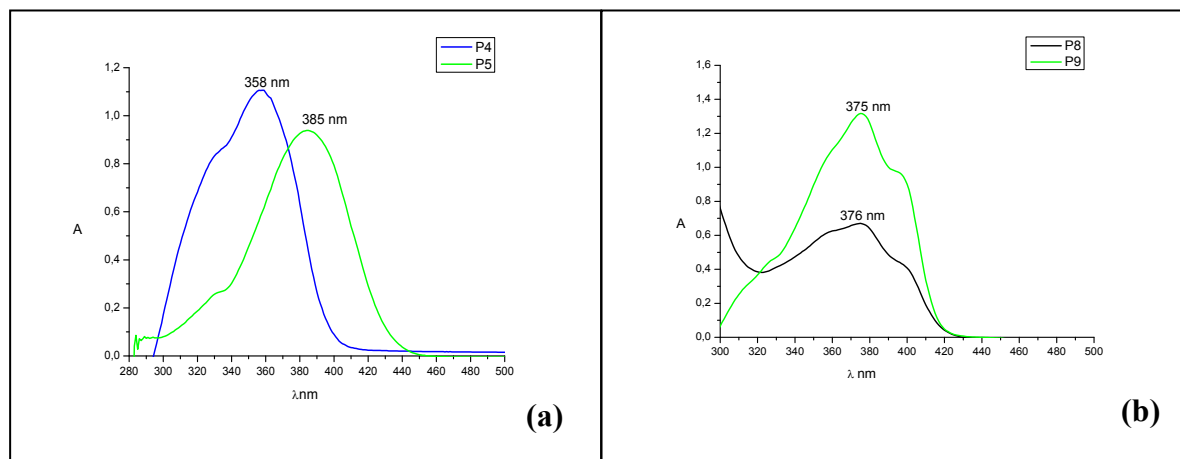


Figure IV-1 : Spectre d'absorption des fluorophores P4, P5, P8 et P9 dans l'éthanol.

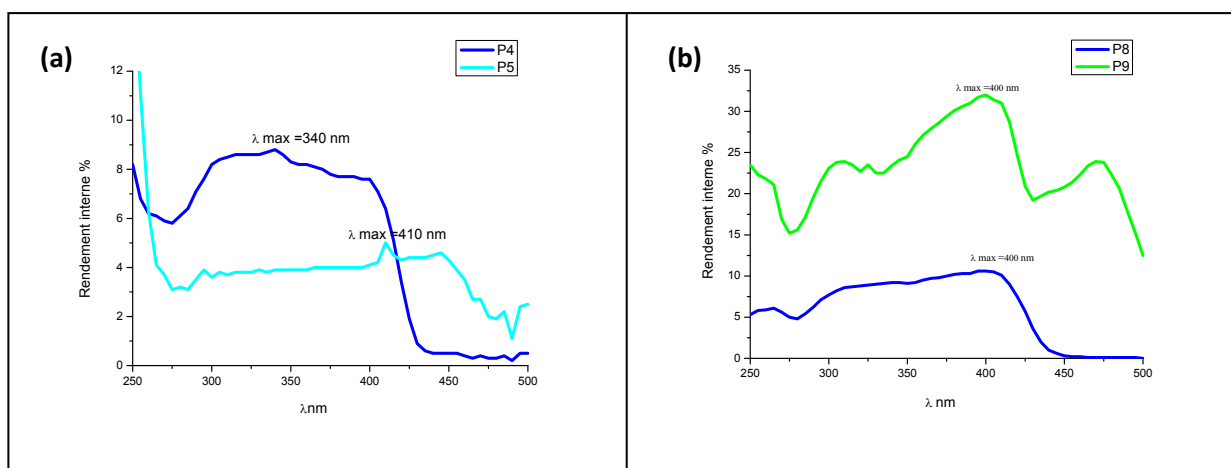


Figure IV-2: Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour P4 et P5 dans (a), P8 et P9 dans (b).

D'après la figure IV-2 la longueur d'onde d'excitation maximale des fluorophores P4, P5, P8 et P9 est respectivement de 340 nm, 410 et 400 nm. Nous avons tracé dans la figure IV-3 les spectres d'émission des quatre fluorophores correspondant à ces longueurs d'onde d'excitation à 300 K. Le tableau IV-2 résume l'ensemble des résultats optiques.

D'après la figure IV-3-a on observe que dans le cas des fluorophores dérivés des stilbène, les deux composés présentent une bande d'émission intense dans le domaine du bleu. Le fluorophore P4 contient des groupements carbonyles électro accepteur et le fluorophore P5 contient de l'azote qui est un très bon électro donneur ce qui a induit un déplacement bathochrome de 57 nm. De même, pour les fluorophores P8 et P9, d'après la figure IV-3-b on observe que le fluorophore P8 présente une seule bande d'émission alors que le composé P9 présente deux bandes principales d'émission également dans le bleu. L'effet bathochrome

observé est dû au caractère électro-donneur de l'azote plus fort que celui des groupements OH. L'extension du système d'électron π des fluorophores à cœur fluorène par rapport à ceux des stilbènes est accompagné par l'augmentation des rendements quantiques (32 % pour P9 Vs 5% pour P5) [6].

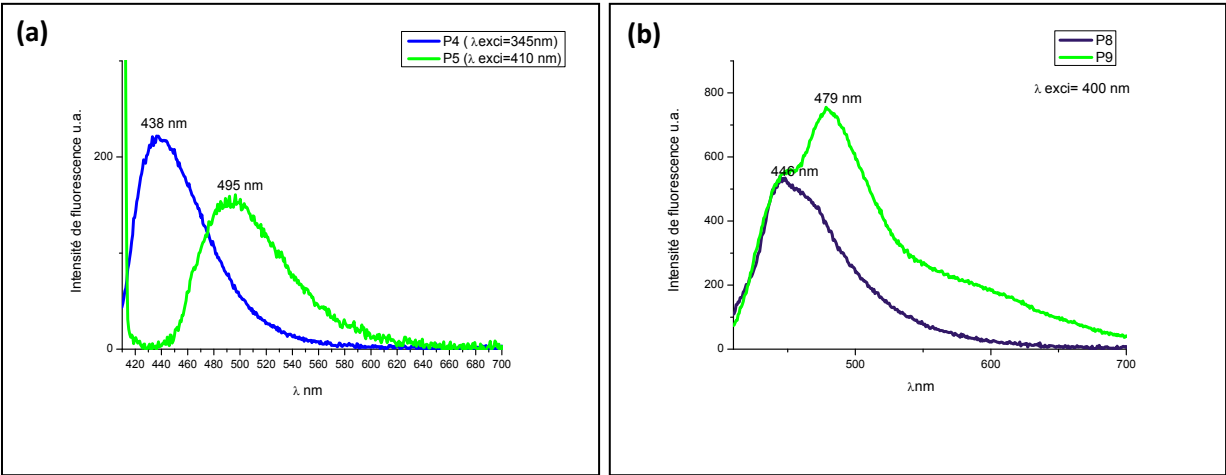


Figure IV-3 : Spectre d'émission de fluorescence de P4 et P5 dans (a) et de P8 et P9 dans (b).

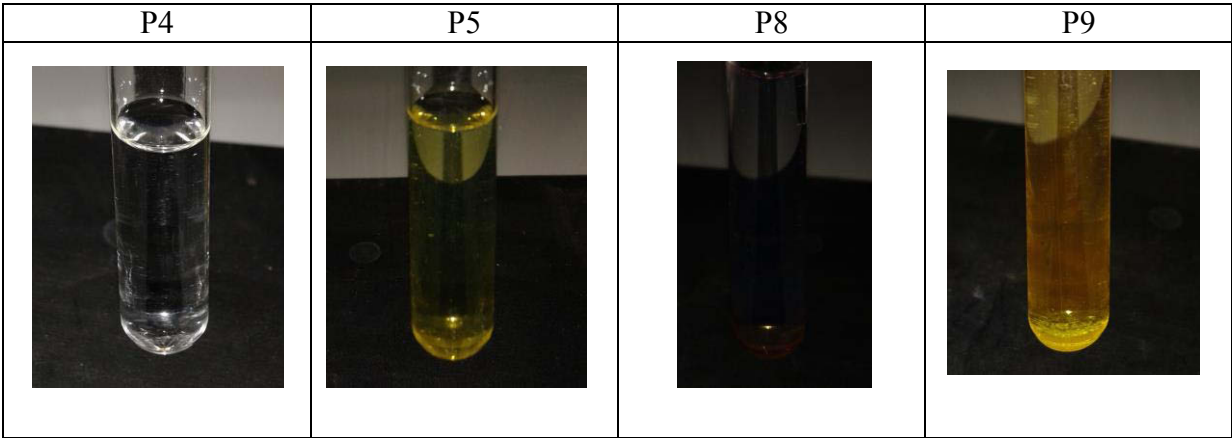


Figure IV-4 : Solutions diluées de fluorophores dans l'éthanol sous la lumière du jour.

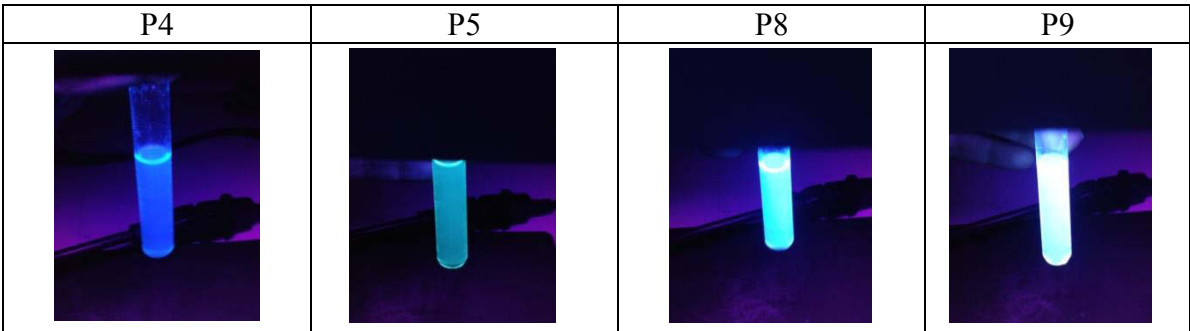


Figure IV-5 : Solutions diluées de fluorophores dans l'éthanol sous excitation à 365 nm.

Fluorophore	Fluorescence			
	$\lambda_{\text{max exci}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{max emi}} \text{ (nm)}$	$\Phi_i \text{ [\%]}$	$\Phi_a \text{ [\%]}$
P4	340	438	8,7	8,5
P5	410	495	5	4,94
P8	400	446	10,6	10,4
P9	400	479	32	31,58

Tableau IV-2 : Paramètres optiques des fluorophores synthétisés. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.

III) Greffage des fluorophores sur des matrices en textile

Après avoir synthétisé, caractérisé et étudié les propriétés de fluorescence de nos fluorophores cibles, nous les avons greffés sur des textiles en coton par la voie sol-gel. Pour ce faire nous avons opté pour deux approches :

- 1) **Application des revêtements hybride de classe I :** Aucune liaison chimique entre les fluorophores et la silice, seulement des interactions faibles comme Van der Waals, hydrogène, électrostatique (figure IV-6).

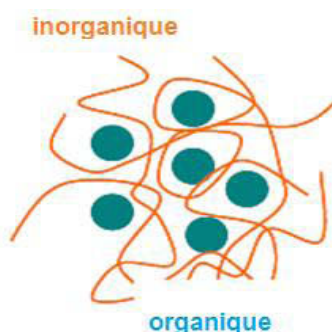


Figure IV- 6 : Hybride de classe I.

- 2) **Application d'un revêtement hybride de classe II :** Greffage covalent des fluorophores sur un organosilane via des fonctions isocyanates (figure IV- 7).

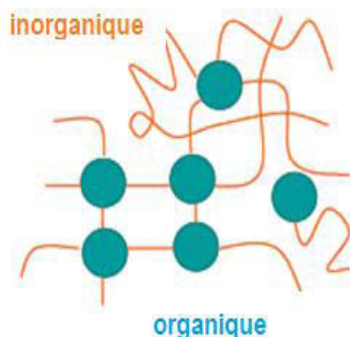


Figure IV- 7 : Hybride de classe II.

III-1) Application des revêtements hybrides de classe I :

Pour ce faire nous avons préparé des sols à base des mélanges TEOS/PTES (50%/50%) (Cf chapitre II) dans lesquels nous avons dispersé nos fluorophores cibles. Ensuite ces sols ont été appliqués sur des surfaces textiles en coton par le procédé pad-dry-cure. Le tableau 3 regroupe l'ensemble des échantillons préparés.

Echantillon des textiles en CO traités	Fluorophores	Concentration du fluorophore dans le sol (mol/L).
T1	P4	$1,05 \times 10^{-3}$
T2	P5	$1,05 \times 10^{-3}$
T3	P8	$1,05 \times 10^{-3}$
T4	P9	$1,05 \times 10^{-3}$

Tableau IV- 3 : L'ensemble des échantillons préparés.

La figure VI-8 montre les clichés MEB des échantillons T3 et T4. Nous avons déjà montré auparavant que le revêtement avec le mélange TEOS/PTES est très homogène. On peut en déduire donc que la dispersion des fluorophores dans le mélange TEOS/PTES n'a pas affecté l'homogénéité du revêtement. En effet, quel que soit le fluorophore le revêtement est très homogène et couvre bien la surface des fibres.

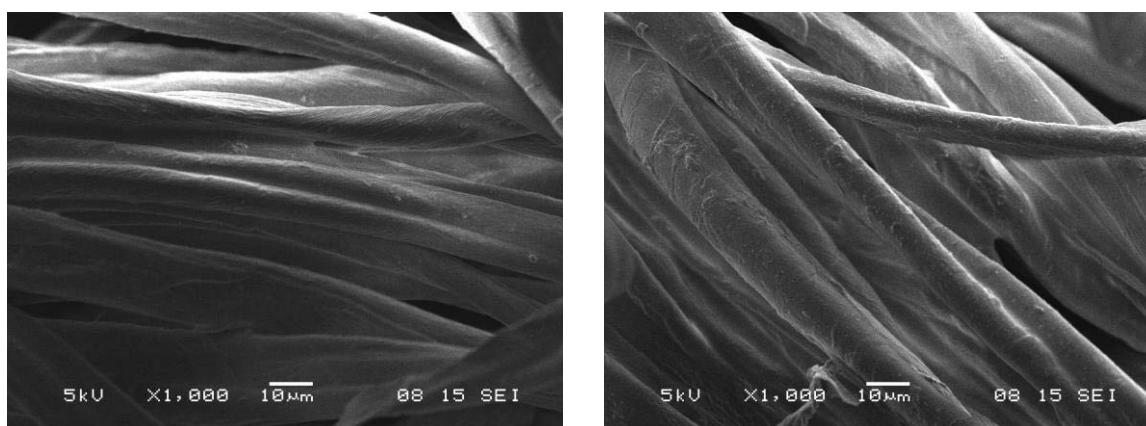


Figure IV-8 : Clichés MEB des fibres en coton des échantillons(a) T4 et (b).

III-1-2) Etudes photo physiques des tissus: absorption à un photon et fluorescence

Les courbes de rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation des des tissus revêtus avec les sols contenant les fluorophores P4, P5, P8 et P9 sont présentées dans la figure IV-9.

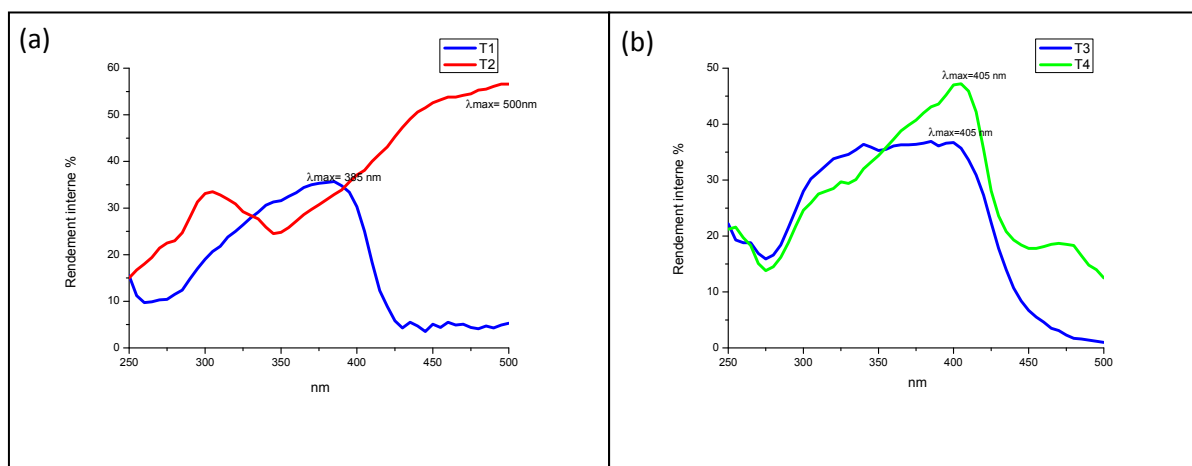


Figure IV-9 : Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour T1 et T2 dans (a). T3 et T4 dans (b).

D'après la figure IV-9 la longueur d'onde d'excitation maximale des tissus T1, T2, T3 et T4 est respectivement de 385, 500 et 405 nm. Nous avons tracé dans la figure IV-10 les spectres d'émission des quatre échantillons correspondant à ces longueurs d'onde d'excitation. Le tableau IV-4 regroupe l'ensemble des résultats optiques. D'après la figure IV-10 on observe que les spectres d'émission des tissus gardent le même profil que ceux des solutions à l'exception du fluorophore P5 qui présente en passant au tissu un déplacement bathochrome important de 95 nm. On observe également d'après le tableau IV-4 que les rendements quantiques absolus sont plus élevés pour les quatre fluorophores dans les échantillons en textile qu'en solution.

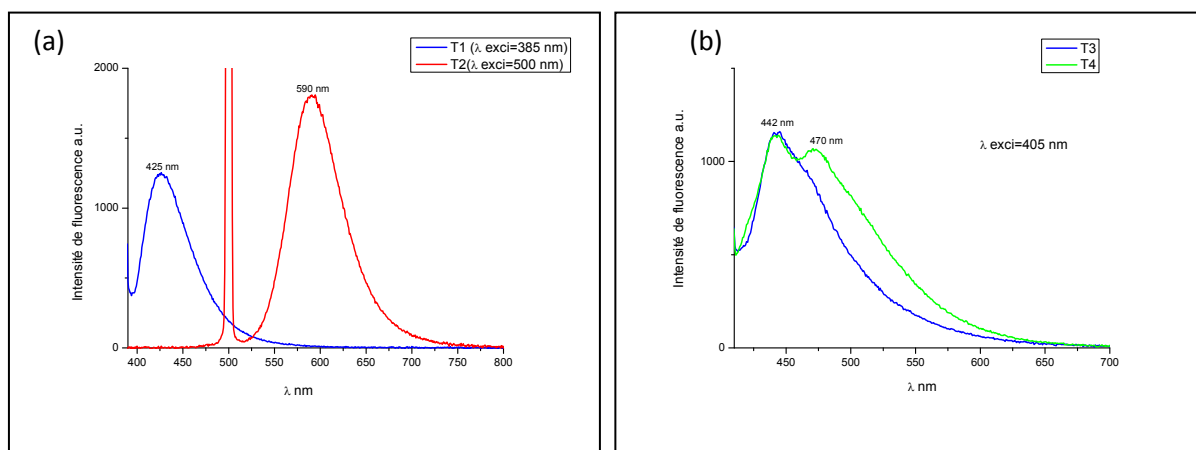


Figure IV-10 : Spectre d'émission de fluorescence de T1 et T2 dans (a) et de T3 et T4 dans (b).

Echantillon	Fluorescence			
	$\lambda_{\text{max exci}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{max emi}} \text{ (nm)}$	$\Phi_i \text{ [\%]}$	$\Phi_a \text{ [\%]}$
T1	385	425	35,5	26
T2	500	590	56,6	46
T3	405	442	35,7	27
T4	405	442	47,2	35

Tableau IV-4 : Caractéristiques optiques des tricots fonctionnalisés. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.

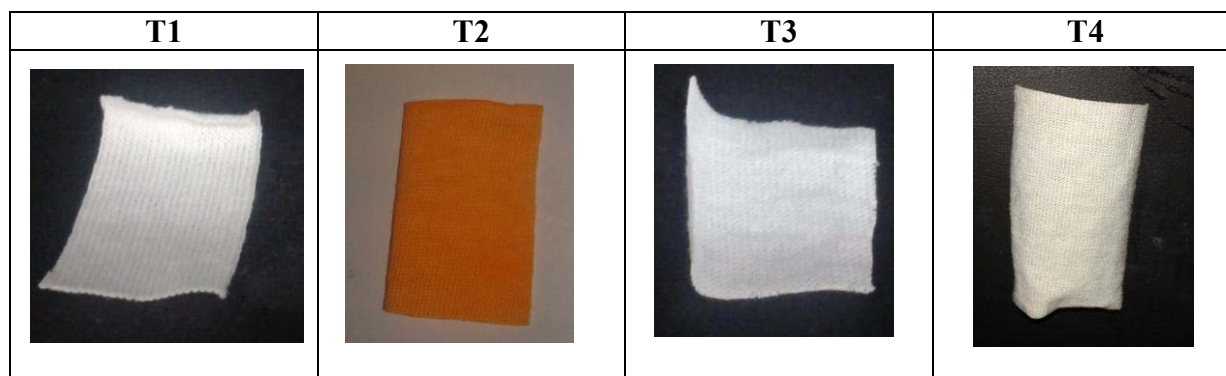


Figure IV-11 : Echantillons en CO traités sous la lumière du jour.

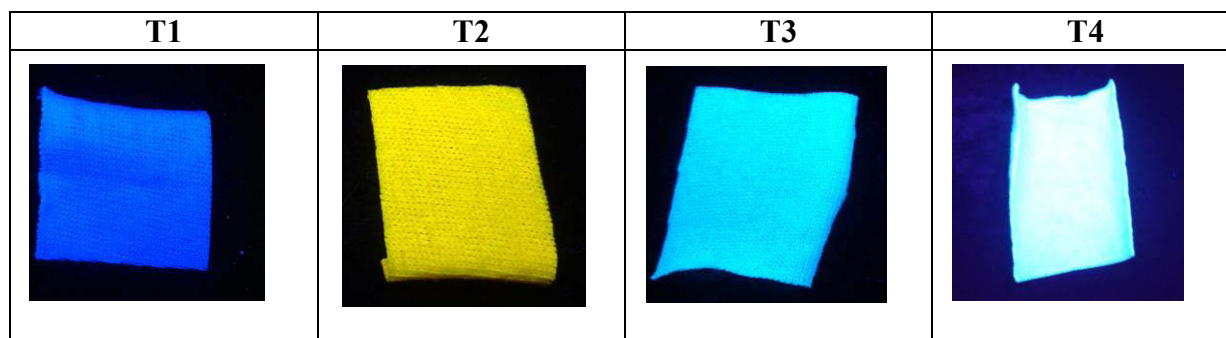


Figure IV-12 : Echantillons en CO traités sous excitation à 365 nm.

Pour mieux comprendre ces résultats, nous avons réalisé une étude comparative entre les rendements quantiques des fluorophores en poudre, en solution et greffés sur le tissu par voie sol-gel. Nous constatons, d'après les figures IV-13 et IV-14 que les fluorophores en poudre ne fluorescent pas, dans ce cas nous avons une extinction de fluorescence par concentration étant donné que les molécules sont trop proche les unes des autres. En revanche, bien qu'ils soient à l'état solide lorsqu'ils sont greffés sur la surface des textiles, ils présentent des rendements quantiques aussi élevés, voire plus élevés, qu'en solution. Cela est certainement dû à la présence de la silice qui éloigne les molécules de fluorophores jouant ainsi le rôle du solvant. L'effet bathochrome observé pour le fluorophore P5 est attribué à la protonation de la

pyridine par HCl utilisé pendant la synthèse sol-gel. Nous allons discuter ce point plus en détail dans les prochains paragraphes.

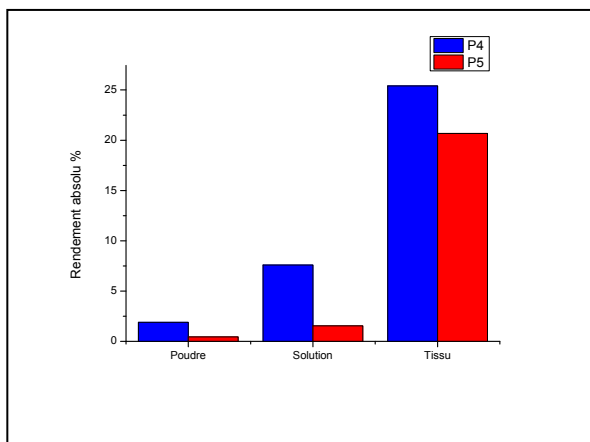


Figure IV-13 : Rendement quantique absolu des Fluorophores P4 et P5 selon différents états.

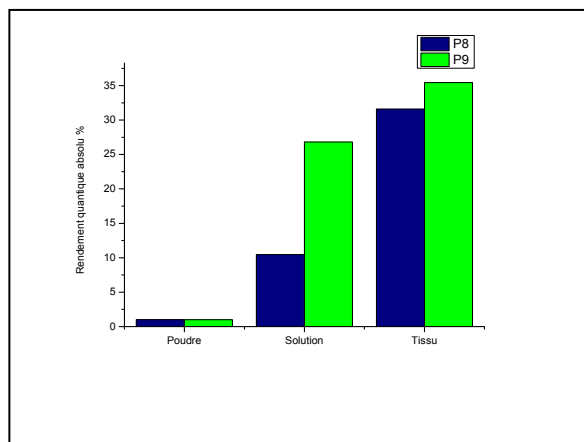


Figure IV-14 : Rendement quantique absolu des fluorophores P8 et P9 selon différents états.

III-1-3) Etude de l'effet de la concentration

Nous avons uniquement réalisé cette étude pour les fluorophores P8 et P9 en préparant plusieurs solutions avec différentes concentrations en fluorophore. De même, nous avons préparé plusieurs sols (50 %TEOS/50 % PTES) avec différentes concentrations en fluorophore que nous avons appliqués sur des surfaces textiles en coton. L'ensemble des échantillons préparés sont regroupés dans le tableau IV-5.

Fluorophore	Concentration en solution (mol/L)		Concentration en sol (mol/L)
P8, P9	C1	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-3}$
P8, P9	C2	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
P8, P9	C3	$1,48 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-4}$
P8, P9	C4	$1,05 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-4}$
P8, P9	C5	$2,79 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-5}$
P8, P9	C6	$9,32 \times 10^{-6}$	$9,32 \times 10^{-6}$
P8, P9	C7	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$

Tableau IV- 5 : Solutions et sols préparés avec différentes concentrations en fluorophore.

D'après la figure IV-15 on observe que le rendement quantique absolu de fluorescence passe par un maximum. Une solution trop concentrée ne fluoresce pas bien de même qu'une solution très diluée. Les rendements quantiques absolus maximaux des fluorophores P8 et P9 sont de 52 % en solution pour des concentrations entre C5 et C6. Dans le cas des tissus le

rendement quantique absolu maximal est de 37 % pour P8 et de 31 % pour P9 pour des concentrations entre C1 et C3.

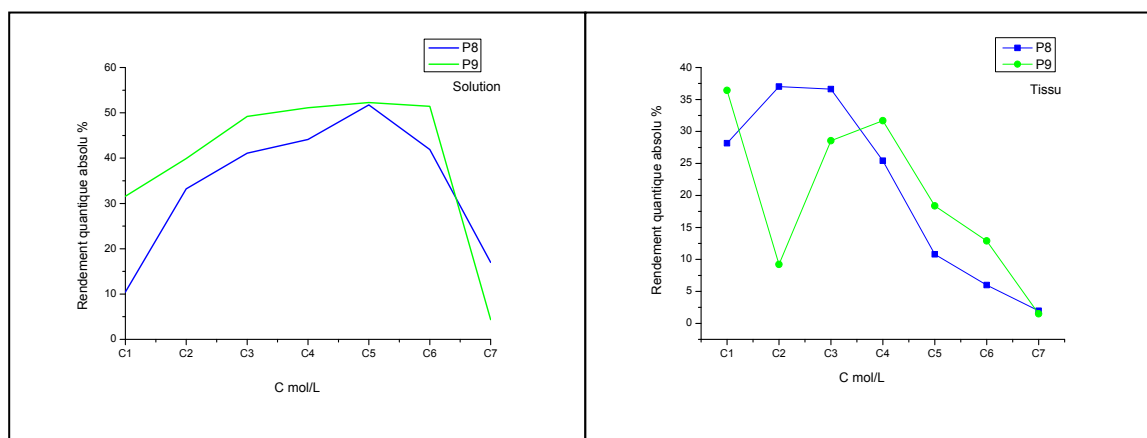


Figure IV-15 : Rendement quantique interne en fonction de la concentration en solution et sur le tissu.

III-2) Synthèse des hybrides de classe II

La synthèse des organosilanes P10, P11 et P12 (figure IV-18) a été réalisée par la réaction des groupements hydroxyles des fluorophores avec les fonctions iso-cyanates du 3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate. Les produits obtenus ont été utilisés sans aucune purification [7, 8].

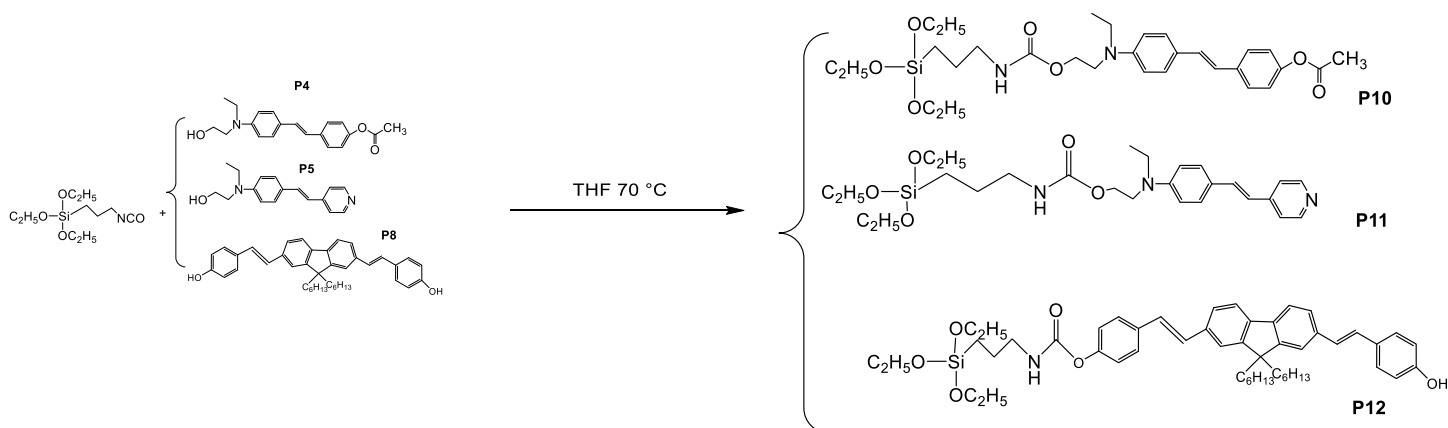


Figure IV-18 : Schéma réactionnel de la synthèse des organosilanes P10, P11 et P12.

III-2-1) Revêtement des tissus

Nous avons préparé des sols avec une concentration de $1,05 \times 10^{-3}$ mol/L en précurseurs organosiliciés puis nous les avons greffés sur des surface textiles en coton par voie sol-gel. Le tableau IV-6 regroupe l'ensemble des échantillons préparés.

Hybride	Fluorophore	Tissu	Concentration (mol/L)
P10	P4	T1-Si	$1,05 \times 10^{-3}$
P11	P5	T2-Si	$1,05 \times 10^{-3}$
P12	P8	T3-Si	$1,05 \times 10^{-3}$

Tableau IV-6 : Ensemble des échantillons revêtus par des hybrides de classe II.

III-2-2) Etudes de photoluminescence des tissus traités

Les spectres d'émission des tissus T1-Si, T2-Si et T3-Si et du rendement quantique interne sont présentés respectivement dans les figures IV- 19 et 20.

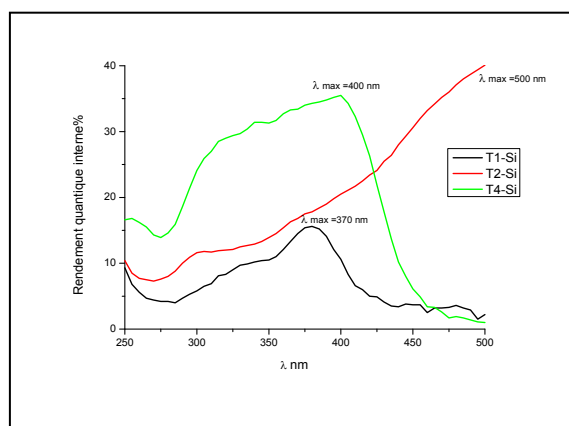


Figure IV-19 : Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour T1-Si, T2-Si et T3-Si.

D'après la figure IV-19 la longueur d'onde d'excitation maximale des tissus Si-T1, Si-T2 et Si-T3 est respectivement de 370 nm, 500 et 400 nm. Nous avons tracé dans la figure IV- 20 les spectres d'émissions des trois tissus correspondants à ces longueurs d'onde d'excitation. Le tableau IV-7 résume l'ensemble des caractéristiques optiques des tissus fonctionnalisés avec les matériaux hybrides luminescents.

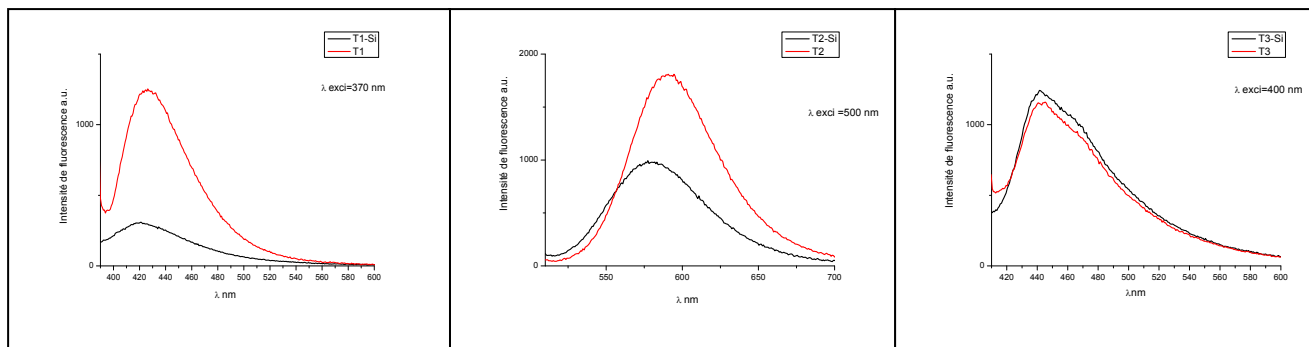


Figure IV-20 : Spectres d'émission des tissus T1-Si et T1 dans (a), T2-Si et T2 dans (b) et T3-Si et T3 dans (c)

D'après la figure IV-20 on observe dans le cas des tissus T1-Si et T2-Si une diminution de la fluorescence en passant à l'hybride de classe II. Dans le cas du tissu T3-Si l'intensité d'émission est similaire.

Echantillon	Fluorescence			
	$\lambda_{\text{max exci}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max emi}}$ (nm)	Φ_i [%]	Φ_a [%]
T1-Si	370	419	14	8
T2-Si	500	578	40	27
T3-Si	400	442	35	28

Tableau IV-7 : Caractéristiques optiques des tissus T1-Si, T2-Si et T3-Si. Φ_i : Rendement quantique interne. Φ_a : Rendement quantique absolu.

III-2-3) Test de lavage :

Dans le but de comparer les hybrides de classe I et II, nous avons opté pour un nouveau test de lavage selon le matériel disponible au laboratoire de l'ICCF qui ne dispose pas de l'Autowash pour réaliser le test selon la norme ISO 105-C06 :2010. Le nouveau test consiste à mettre 50 mg des tissus T1, T1-Si, T2, T2-Si séparément dans 20 ml d'eau distillée et les centrifuger à une vitesse de 3900 rpm pendant 15 min.

Résultat :

La figure IV-21 illustre les rendements quantiques interne des tissus avant et après lavage. Dans le cas des hybrides de classe I on remarque que quel que soit le fluorophore les

rendements quantiques de fluorescence ont diminué après le test de lavage. Par contre dans le cas des hybrides de classe II, les rendements sont presque identiques.

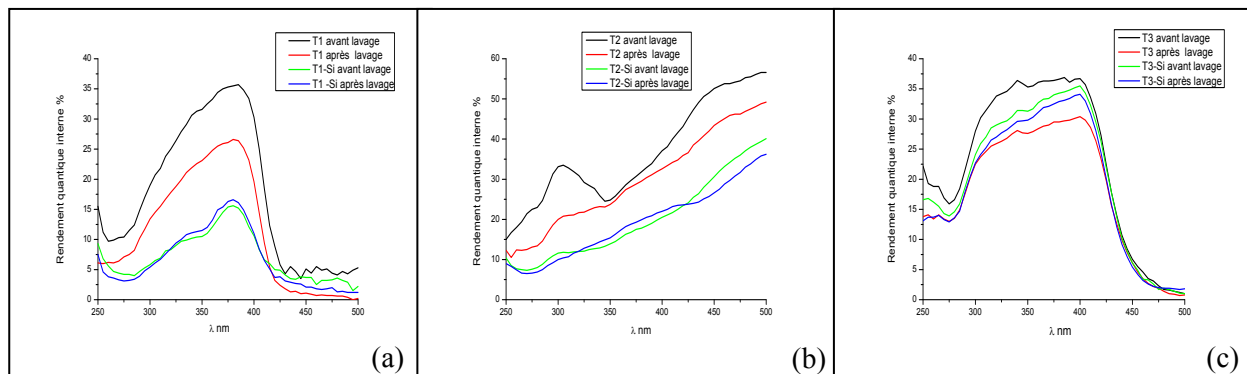


Figure IV-21 : Rendement quantique interne des tissus. (a) :T1 et T1-Si avant et après lavage. (b) :T2 et T2-Si avant et après lavage. (c) :T3 et T3-Si avant et après lavage.

Conclusion :

Les hybrides de classe II résistent mieux aux lavages par rapport aux hybrides de classe I. Dans le cas des hybrides de classe II le fluorophore est greffé au revêtement via des liaisons covalentes empêchant son relargage en solutions.

IV) Application : Développement de sonde pH.

Les applications pratiques de la fluorescence sont nombreuses et se retrouvent dans différents domaines. Les molécules fluorescentes jouent des rôles très variés : sondes, traceurs, senseurs et capteurs [9-11]. La fluorescence est aussi un outil d'analyse : détections des métaux toxiques, de l'oxygène, des traces d'explosifs, de diagnostic comme les puces à ADN, détection des cellules cancéreuses et visualisation du vivant [12, 13]. En textile l'application la plus connue de la fluorescence concerne les azurants optiques qui rendent les couleurs plus lumineuses et le blanc plus éclatant. Par ailleurs, des textiles à base de laine fluorescents ont été développés pour la détection aisée des articles contrefaits [14].

Dans ce chapitre nous avons étudié la faisabilité de développer des sondes textiles fluorescentes. L'intérêt de cette application réside dans le fait que le dépôt de fluorophores sensibles au pH sur la surface de matières textiles peut conduire à des capteurs souples, faciles à manipuler et ne nécessitant pas de source électrique pour fonctionner. Ces capteurs doivent être capables de fournir une première valeur de pH assez précise. Les tissus ainsi

fonctionnalisés peuvent être utilisés comme pansements capables de suivre la variation du pH de la peau et le processus de guérison. Ces textiles fluorescents offrent également la possibilité de contrôler le pH de systèmes à grand volume et ceci en continu [15, 16].

Pour cet objectif nous avons développé des sondes pH avec les fluorophores P5, P8 et P9 synthétisés précédemment. Le principe de leur fonctionnement repose sur la protonation et la déprotonation des groupements hydroxyles dans le cas du P8 de la pyridine dans le cas du P5 et du P9.

IV-1) Résultats et discussion

IV-1-1) En solution

La déprotonation du fluorophore P8 par une solution NaOH à 1M entraîne un déplacement bathochrome significatif des spectres d'excitation et d'émission (de plus de 30 nm) figure IV-22-b et figure IV-23-b.

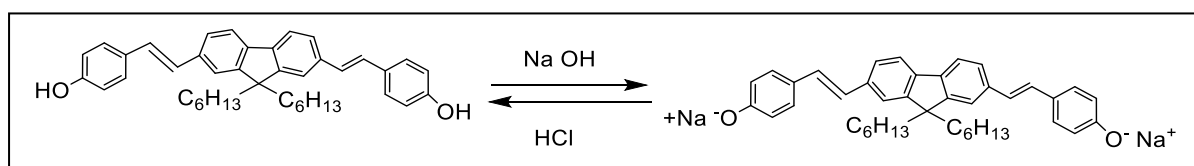


Schéma IV-10 : Déprotonation du fluorophore P8 par une solution NaOH à 1M

La protonation des fluorophores P5 et P9 par une solution HCl à 1 M conduit aussi à un déplacement bathochrome des deux spectres d'excitation et d'émission de plus de 90 nm pour P5 et de plus de 40 nm pour P9 figure IV-22-a, 22-c, 23-a et 23-c.

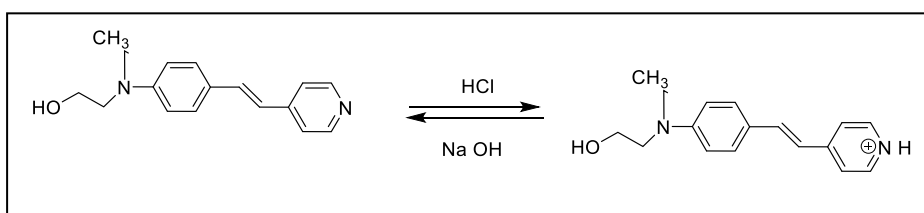


Schéma IV-11 : Protonation du fluorophore P5 par une solution HCl à 1M.

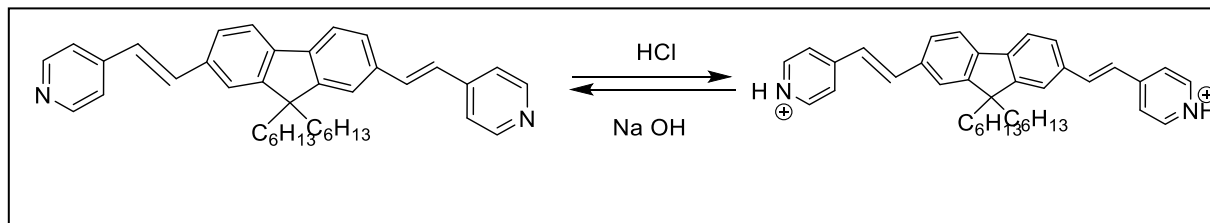


Schéma IV-12 : Protonation du fluorophore P9 par une solution HCl à 1M.

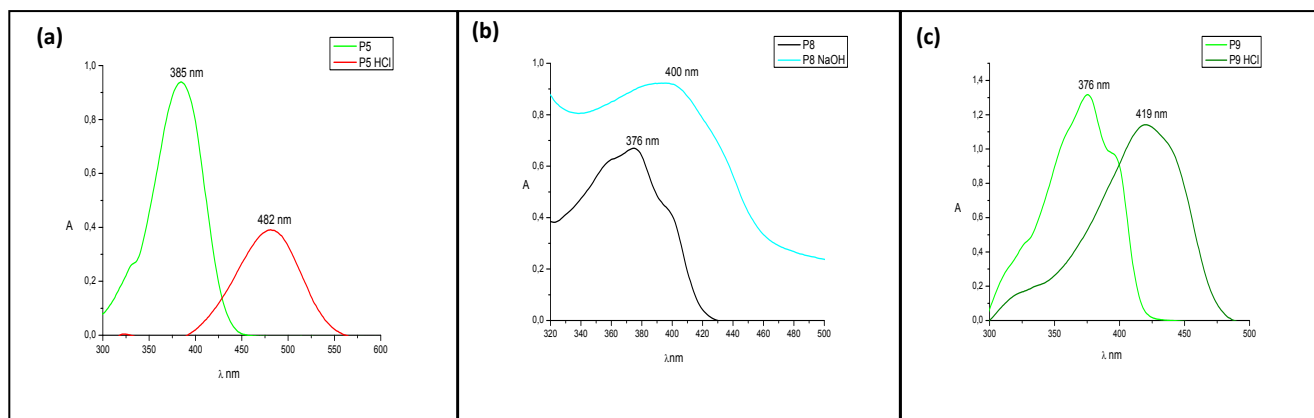


Figure IV- 22: Spectre d'absorption de la forme protonée et déprotonée des fluorophores P5, P8 et P9 en solution.

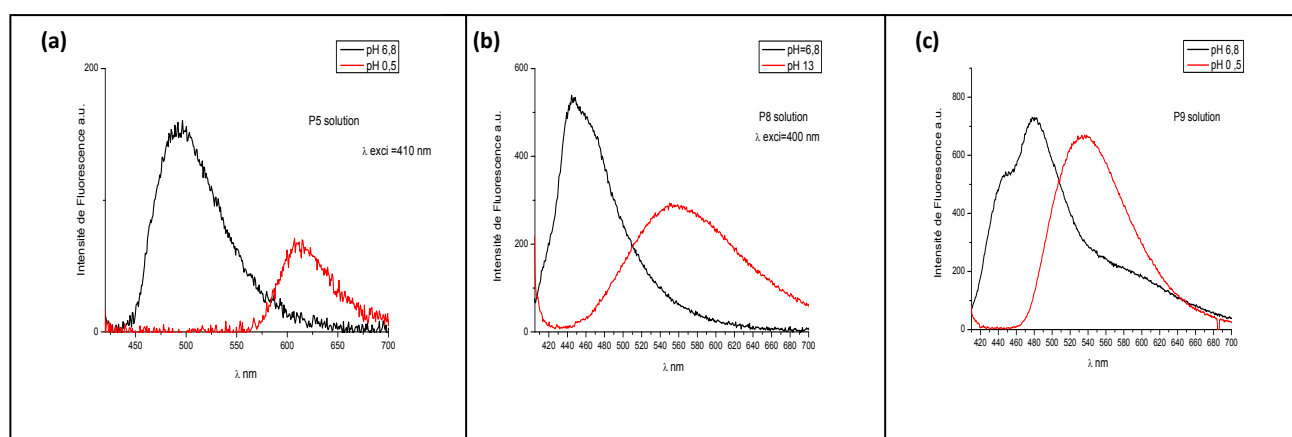


Figure IV-23 : Spectre d'émission en fonction de pH pour les fluorophores P5, P8 et P9 en solution.

IV-1-2) Sur le tissu :

Nous avons immergé séparément les tissus T2, T3 et T4 dans des solutions à pH mesuré expérimentalement de 6.8, 0.5, 10 et à pH=13.

On remarque que dans le cas du tissu T3, comme en solution le spectre de fluorescence (figure IV-24) passe d'une bande dans le bleu à une bande large dans le vert lorsque l'on change le pH (du neutre au basique), ce qui correspond au passage de la forme protonée à la forme déprotonée. En plus de la fluorescence le passage au milieu basique est accompagné aussi du changement de couleur de l'invisible au jaune. D'après la figure IV-24 on remarque également une extinction de la fluorescence en augmentant le pH.

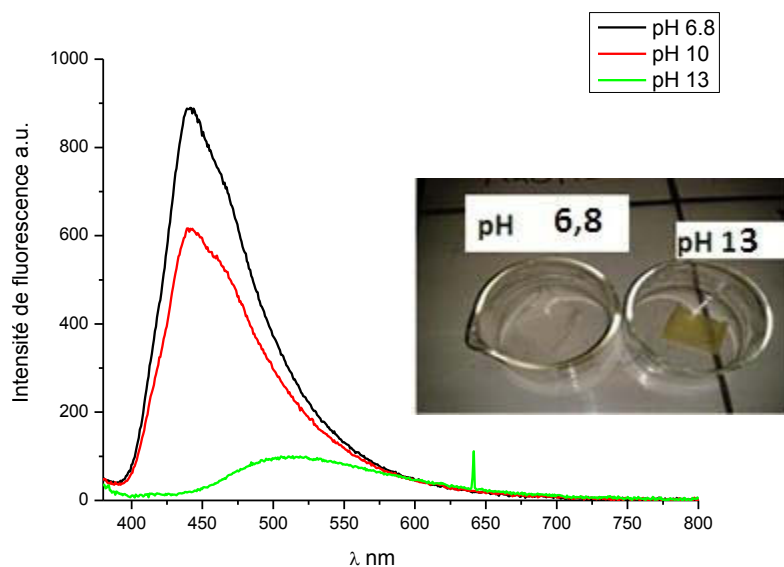


Figure IV-24: Spectre d'émission des tissus T3 en fonction du pH sous excitation à 365 nm.

Dans le cas du tissu T2 le spectre de fluorescence passe d'une bande dans l'orange à une bande large dans le jaune-vert lorsque l'on change le pH (du neutre au basique), ce qui correspond au passage de la forme protonée à la forme déprotonée. La fluorescence orange des tissus est due à la protonation du bras pyridine par HCl ajouté pendant la préparation des sols. De même pour le tissu T3, en plus de la diminution de la fluorescence, le passage en milieu basique est accompagné aussi du changement de la couleur de l'orange au jaune. D'après la figure IV-25 on remarque également une extinction de fluorescence en augmentant le pH.

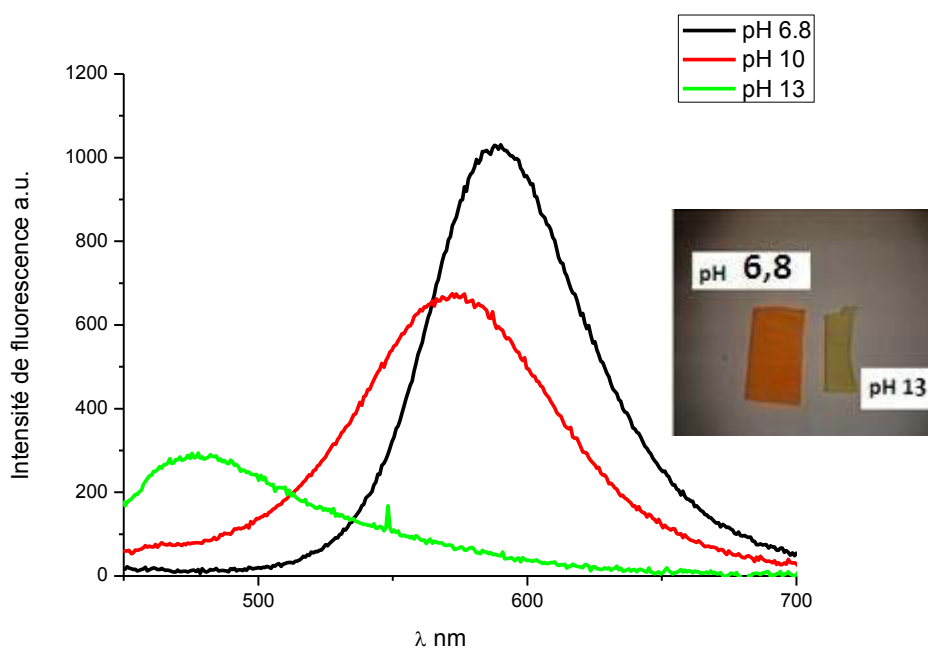


Figure IV- 25 : Spectre d'émission des tissus T2 en fonction du pH sous excitation à 400 nm.

Dans le cas du tissu T4 le spectre de fluorescence passe d'une bande large dans le bleu à une bande dans le vert lorsque l'on met le tissu dans une solution acide. L'immersion du tissu dans une solution basique n'entraîne aucun déplacement du spectre d'émission. On peut en déduire que l'acide ajouté pendant la synthèse des sols n'était pas suffisant pour effectuer la protonation totale des deux bras pyridine.

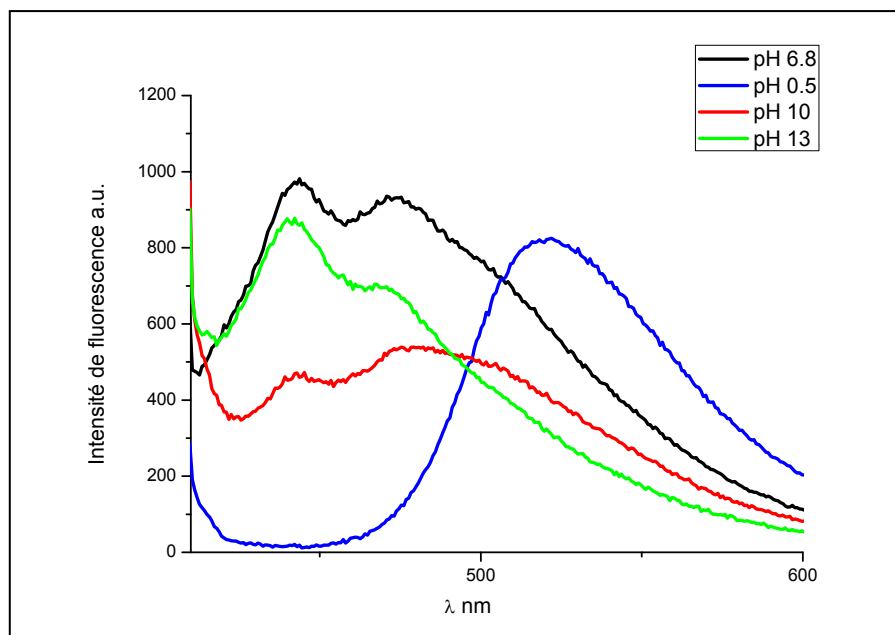


Figure IV-26 : Spectre d'émission des tissus T4 en fonction du pH sous excitation à 400 nm.

Conclusion :

Dans ce présent chapitre nous avons réalisé dans un premier temps la synthèse de fluorophores organiques en utilisant le couplage de type Heck. Les composés obtenus présentent tous une excellente solubilité dans les solvants usuels, et notamment dans l'éthanol. Leurs propriétés de photoluminescence ont été étudiées, notamment les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés à température ambiante. Nous avons ainsi pu les greffer sur des surfaces textiles par le procédé sol-gel en élaborant des revêtements de matériaux hybrides de classe I et II. Les spectres d'émission confirment leurs greffages sur les surfaces textiles avec des rendements absolus de fluorescence relativement élevés. Par ailleurs, nous avons élaboré avec succès des textiles fluorescents sensibles au pH par la protonation et la déprotonation des groupements phénoliques et de la pyridine des fluorophores synthétisés.

Références bibliographiques:

- [1] D. Deguillemont, D. Couvret, J.-J. Plaindoux, Traçabilité et authentification des produits textiles dans la filière THD, Techniques de l'Ingénieur, (2006).
- [2] D. Staneva, R. Betcheva, Synthesis and functional properties of new optical pH sensor based on benzo[de]anthracen-7-one immobilized on the viscose, Dyes and Pigments, (2007) 148-153.
- [3] D.B. A. Hassner, L. M. Loew, Charge-Shift Probes of Membrane Potential. Synthesis Journal of Organic Chemistry, (1984) 2546-2551.
- [4] X.-G. Liu, W. Sun, Platinum(II) Complexes Bearing 2-(9,9-Dihexadecyl-7-R-fluoren-2-yl)-1,10-phenanthroline Ligands: Synthesis, Photophysics and Reverse Saturable Absorption, European Journal of Inorganic Chemistry, (2013) 4732-4742.
- [5] M.H.V. Werts, S. Gmouh, O. Mongin, T. Pons, M. Blanchard-Desce, Strong Modulation of Two-Photon Excited Fluorescence of Quadripolar Dyes by (De)Protonation, Journal of the American Chemical Society, (2004) 16294-16295.
- [6] B. Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, (2004) 37.
- [7] B. Yan, Y.-Y. Li, X.-F. Qiao, Photofunctional metalloporphyrins functionalized mesoporous hybrids phen-Ln(LSi)-SBA-15 (Ln=Nd, Yb, L=porphyrin derivatives), Microporous and Mesoporous Materials, (2012) 129-136.
- [8] X. Guo, H. Guo, L. Fu, H. Zhang, L.D. Carlos, R. Deng, J. Yu, Synthesis and photophysical properties of novel organic-inorganic hybrid materials covalently linked to a europium complex, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2008) 318-324.
- [9] N. Fu, Y. Chen, J. Fan, G. Wang, S. Lin, A bifunctional "Turn On" fluorescent probe for trace level Hg²⁺ and EDTA in aqueous solution via chelator promoted cation induced deaggregation signalling, Sensors and Actuators B: Chemical, (2014) 435-443.
- [10] L. Yang, W. Yang, D. Xu, Z. Zhang, A. Liu, A highly selective and sensitive Fe³⁺ fluorescent sensor by assembling three 1,8-naphthalimide fluorophores with a tris(aminoethylamine) ligand, Dyes and Pigments, (2013) 168-174.
- [11] Y.-Y. Guo, L.-Z. Yang, J.-X. Ru, X. Yao, J. Wu, W. Dou, W.-W. Qin, G.-L. Zhang, X.-L. Tang, W.-S. Liu, An "OFF-ON" fluorescent chemosensor for highly selective and sensitive detection of Al (III) in aqueous solution, Dyes and Pigments, (2013) 693-698.

- [12] Y. Kimura, A. Momotake, N. Takahashi, H. Kasai, T. Arai, Polarity-dependent Photophysical Properties of Hemicyanine Dyes and Their Application in 2-Photon Microscopy Biological Imaging, *Chemistry Letters*, (2012) 528-530.
- [13] T.R. Krishna, M. Parent, M.H. Werts, L. Moreaux, S. Gmouh, S. Charpak, A.M. Caminade, J.P. Majoral, M. Blanchard-Desce, Water-soluble dendrimeric two-photon tracers for in vivo imaging, *Angew Chem Int Ed Engl*, (2006) 4645-4648.
- [14] A. Kaynak, R.C. Foitzik, F.M. Pfeffer, Fluorescence and conductivity studies on wool, *Materials Chemistry and Physics*, (2009) 480-484.
- [15] L. Van Der Schueren, K. De Clerck, G. Brancatelli, G. Rosace, E. Van Damme, W. De Vos, Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol-gel matrix, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2012) 27-34.
- [16] D. Staneva, R. Betcheva, J.-M. Chovelon, Fluorescent benzo[de]anthracen-7-one pH-sensor in aqueous solution and immobilized on viscose fabrics, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2006) 159-164.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit portait sur la fonctionnalisation des surfaces textiles via le processus sol-gel. L'objectif principal était de développer une méthodologie simple et efficace pour la fonctionnalisation des surfaces textiles. Dans cette optique, nous avons choisi le processus sol-gel vu les conditions simples des synthèses des sols et la facilité de leur application sur des surfaces textiles. Ce processus simplifié est donc adapté à des applications industrielles et a donné naissance à 3 nouveaux produits textiles :

1-Textile hydrophobe en utilisant des alcoxydes de silicium chlorés.

2-Textile ignifuge en utilisant des liquides ioniques que nous avons greffés sur des alcoxydes de silicium chlorés.

3-Textile fluorescent en appliquant des revêtements hybrides de classe I et II à base de fluorophores organiques.

1-Textile hydrophobe en utilisant des alcoxydes de silicium chlorés.

Pour la mise au point de la méthodologie nous avons tout d'abord appliqué des revêtements sol-gel à base de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) sur des fils textiles. Les résultats obtenus après l'étude de la morphologie des échantillons ont montré que le revêtement avec le TEOS n'est pas homogène et possède de faibles propriétés mécaniques en raison de sa forte rigidité. Ce problème nous a été résolu par le dépôt de revêtements hybrides (organique /inorganique) à base du CPTS. Ensuite des études mécaniques ont montré que les revêtements sol-gel n'altèrent pas les propriétés mécaniques des textiles en coton sur lesquels ils sont déposés. Dans le cas des deux précurseurs alcoxydes, TEOS et CPTS, les propriétés mécaniques des fils ont même été légèrement améliorées.

Après avoir mis au point la méthodologie et déterminé la bonne formulation des sols, des tissus en coton, en polyester et en polyamide ont été fonctionnalisés par le procédé sol-gel en utilisant des sols à base de CPTS. Nous avons montré qu'indépendamment de la matrice textile, les tissus revêtus présentent une surface hydrophobe et les meilleurs résultats ont été obtenus pour les tissus revêtus avec des sols dont la concentration en CPTS est la plus élevée. En outre, les propriétés mécaniques des tissus en PES et en PA revêtus ont été

améliorées en comparaison avec ceux non traités, tandis que les propriétés mécaniques des tissus en CO restent inchangées. De plus, l'étude thermique a mis en évidence que les tissus revêtus sont plus stables thermiquement par rapport à ceux bruts. Finalement, l'étude de photo-vieillessement a mis en évidence que la dégradation du revêtement hybride a eu lieu avant les tissus tout en affectant les propriétés de mouillabilité.

2-Textile ignifuge en utilisant des liquides ioniques que nous avons greffés sur des alcoxydes de silicium chlorés.

Compte tenu des résultats obtenus pour l'élaboration des revêtements à base de CPTS, notre première idée était de poursuivre cette fonctionnalisation par le greffage de liquides ioniques à base du méthylimidazole et de la pyridine directement sur les tissus en utilisant la fonction chlorée du CPTS. Mais nous avons constaté que d'un point de vue expérimental, cette stratégie n'était pas envisageable. De ce fait, nous avons orienté notre réflexion vers une autre méthodologie très originale qui a consisté à synthétiser deux sels d'oniums à base du méthylimidazole et de la pyridine. Ces sels ont ensuite été greffés sur des tissus en coton en utilisant la formulation des sols contenant du CPTS. Les tissus traités ont par la suite subi une réaction de métathèse avec l' HPF_6 pour aboutir à la fixation de l'anion PF_6^- à leur surface.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que le dépôt de liquides ioniques le CPTS et le MCPTS sur des surfaces textiles par le procédé sol-gel a été effectif. Les résultats ont montré que ces textiles présentent d'excellentes propriétés hydrofuges et ignifuges. De plus, l'étude thermique a mis en évidence que les tissus revêtus avec les matériaux hybrides à base de liquides ioniques sont plus stables thermiquement par rapport à ceux bruts.

3-Textile fluorescent en appliquant des revêtements hybrides de classe I et II à base de fluorophores organiques.

Dans cette partie, nous avons exploité la méthodologie développée tout au long de ce travail pour développer des textiles fluorescents pour des applications de marquage anti-contrefaçon ou de sonde pH. Dans ce contexte, nous avons réussi dans un premier temps à synthétiser des fluorophores organiques que nous avons pu greffer sur des surfaces textiles par le procédé sol-gel via deux approches. La première consiste à l'application des revêtements hybride de classe I et la seconde consiste à l'application des revêtements hybride de classe II. Les études de résistance aux lavages ont montré que les hybrides de classe II résistent mieux

Conclusion générale

aux lavages par rapport aux hybrides de classe I. En plus, comme en solution nous avons élaboré avec succès des textiles fluorescents sensibles au pH par la protonation et la déprotonation des groupements phénoliques et de la pyridine des fluorophores synthétisés.

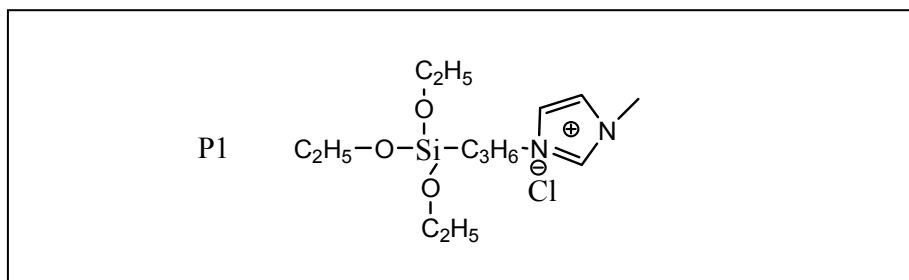
Comme perspectives, les résultats obtenus pendant cette étude nous permettent de dire que le revêtement homogène des tissus textiles via la méthode sol-gel peut mener à des applications très diversifiées avec de nouveaux textiles multifonctionnels parmi lesquels nous pouvons citer:

- Le développement de sondes textiles fluorescentes cibles pour des applications beaucoup plus spécifiques comme le développement des membranes textiles fluorescentes pour la détection des espèces toxiques dans les eaux usées.

- Le développement de tissus antibactériens via des liquides ioniques

Annexes

Annexe 1 : Synthèse du chlorure du 1-méthyl-3- (3- (triéthoxysilyl) -1H-imidazol-3-ium) (Produit 1)



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant , 10^{-2} mol du (3-chloropropyl)-triéthoxysilane, 10^{-2} mol du 1-méthylimidazole, sous azote, sont mélangés sous agitation à 80 °C pendant une nuit.

Masse molaire : 322,91/mol.

Aspect: huile orange.

Rendement: 99%.

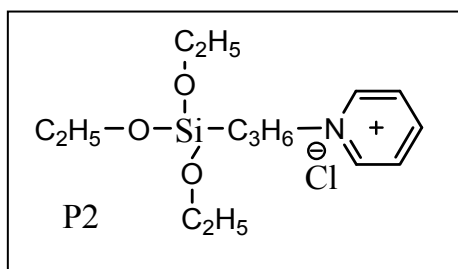
IR: 2973-2888 cm^{-1} (C-H), 1570 cm^{-1} (C=C vibration du noyau imidazole), 1389 cm^{-1} (C-N vibration du noyau imidazole), 1166 cm^{-1} (C-O), 1077 cm^{-1} (Si-O).

RMN ^1H (300 MHz ,MeOD) : δ ppm = 7.63(s,1H,N-CH-N), 7.06(s,1H,NCH=CHN), 6.94(s,1H,NCH=CHN), 4.20(t,J=7.20Hz,NCH₂), 3.86(s,3H,NCH₃), 3.81(q,6H,J=6.9,O-CH₂), 3.31(t,9H,J=3.3Hz,O-CH₂-CH₃), 1.2(quint,2H,J=5,1Hz,CH₂-CH₂-CH₂), 0.604(t,1H, Si-CH₂).

RMN ^{13}C (DMSO, 300 MHz): δ ppm =147.52, 137.73, 129.86, 114.85, 76.39, 58.58, 52.62, 45.26, 40.53, 40.25, 39.97, 39.70, 39.42, 12.15.

LC/MSESI: m/z trouvée: cation: 287, ion correspond au cluster 2C+ Cl: 608.89.

Annexe 2 : Synthèse du chlorure du 1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)pyridin-1-ium (Produit 2)



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 10^{-2} mol du (3-chloropropyl)-triéthoxysilane, 10^{-2} mol de la pyridine, sous azote, sont mélangés sous agitation à 80 °C pendant une nuit.

Masse molaire : 319,90g/mol.

Aspect : huile brunâtre.

Rendement : 99 %.

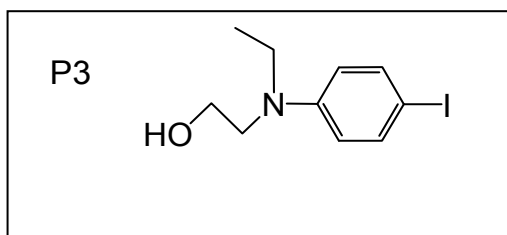
IR : 1630cm^{-1} (C=C), 1385cm^{-1} (C-N), 1166cm^{-1} (C-O), 1077cm^{-1} (Si-O).

RMN ^1H (300 MHz, MeOD): δppm =8.14-8.19(d,2H), 7.73-7.78(t,1H), 7.32-7.37(d,2H), 4.66(t,3H, NCH₃), 3.73 (q, 6H, O-CH₂), 3.4 (t, 9H, O-CH₂-CH₃), 1.02(quint, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 0.53(t, 1H, Si-CH₂).

RMN ^{13}C (DMSO, 300MHz): δppm = 62.97, 58.23, 56.37, 48.041, 25.52, 18.94, 18.57, 6.94, 124.38, 128.52, 136.71, 145.94, 149.89.

LC/MSESI: m/z trouvée: Cation: 284, 18, ion correspond au cluster 2C+Cl: 602, 85

Annexe 3: Synthèse du 2-((4-iodo-phényl) amino)éthane-1-ol (Produit 3)



On introduit, dans 1 tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, 1,68 g (0,02 mol) de NaHCO_3 que l'on a dissout dans 18,75 ml d'eau et 2,01 g (0,0121 mol) de 2-(N-éthylanilino) éthanol préalablement dissous dans un peu de CH_2Cl_2 . Puis, on ajoute lentement, pendant 1 heure, à 10°C , 3,01g (0,0122 mol) de diiode que l'on aura auparavant dilué dans 125 ml de CH_2Cl_2 et homogénéisé. Quand tout est ajouté, on maintient l'agitation pendant 3H jusqu'à consommer la totalité du 2-(N-éthylanilino) éthanol. Ensuite, on ajoute une solution de thiosulfate de sodium de façon à éliminer l'iode, directement dans le ballon (en gardant l'agitation). On lave la phase organique avec de l'eau dans une ampoule à décanter. On récupère la phase organique et on la sèche sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif.

Masse molaire : 289,9 g/mol.

Aspect : Huile verte.

Rendement : 99%.

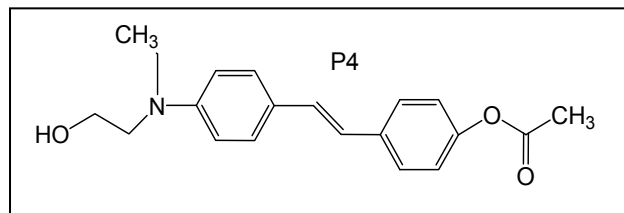
IR : 3319 cm^{-1} (v, OH), $2873\text{-}2965\text{ cm}^{-1}$ (v, CH aliphatiques), $1581\text{-}1486\text{ cm}^{-1}$ (v, C=C aromatiques), $1348\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ (v, C-N).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) : δ ppm = 7.49 (d, 2H), δ = 6,61 (d, 2H), δ = 3.78 (m, 2H), δ = 3.45 (m, 4H), δ = 1.25 (t, 1H), δ = 1.15 (t, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) : δ ppm = 137.4, 114.7, 76.6, 76.3, 59.61, 52.2, 45.3, 11.3.

MS (m/z) : trouvée : 291.

Annexe 4: Synthèse du 2-(N-(4-acétoxystyryl) phényl)-N-éthylamino) éthanol (Produit 4)



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 3 g ($1,03 \times 10^{-2}$ mol) de 2-[Ethyl(4-iodophényl)-amino]éthanol sont dissous dans 90 ml d'acétonitrile et désaérés par bullage sous argon pendant 30 min à 25 °C. Par la suite, 4,41g ($2,71 \times 10^{-2}$ mol) d'acétoxystyrène, 39,9 mg ($1,77 \times 10^{-3}$ mol) de di-acétate de palladium, 36,4 mg ($1,19 \times 10^{-3}$ mol) de tri-o-tolylphosphine et 2,77 g ($2,74 \times 10^{-2}$ mol) de triéthylamine sont rajoutés. La solution est chauffée à 95 °C pendant 24 h. Le résidu est purifié par colonne de silice avec comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle/cyclohexane (1:1).

Masse molaire : 326 g/mol.

Aspect : Solide marron

Rendement : 86,8%

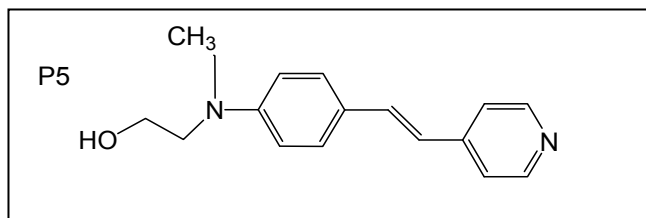
IR : 3351 cm^{-1} (v, OH), $2965\text{--}2877\text{ cm}^{-1}$ (v, C-H alcane), 1747 cm^{-1} (v, C=O), $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (v, C=C aromatique), 1353 cm^{-1} (v, C-N), 960 cm^{-1} (v, =C-H vinylique).

RMN¹H (CDCl₃, 400MHz) : δ ppm : 1.19(t, 3H), 2.31(s, 3H), 3.47(q, 2H), 3.51(t, 2H), 3.82(t, 2H), 6.80(d, 2H, H arom), 6.88-6.92(d, 1H, CH=CH), 6.97-7.01(d, 1H, CH=CH), 7.05-7.08(d, 2H, H arom), 7.40-7.42(d, 2H, H arom), 7.47-7.49(d, 2H, H arom).

RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : δ ppm : 169.55, 149.24, 135.78, 128.65, 127.69, 126.75, 121.54, 59.78, 21.02, 11.76.

MS (m/z) : trouvée : 325.

Annexe 5: Synthèse du 2-(N-(4-(2-(pyridin-4 yl) vinyl) phényl) amino) éthane-1-ol (Produit 5).



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ,3 g ($1,03 \times 10^{-2}$ mol) du 2-[Ethyl(4-iodophényl)-amino]éthanol, dans 90 ml d'acétonitrile est désaéré par bullage sous argon pendant 30 min à 25 °C. 2,48g ($2,35 \times 10^{-2}$ mol) de vinylpyridine, 34,2 mg($1,52 \times 10^{-3}$ mol) de di-acétate de palladium ,31,42mg($1,02 \times 10^{-3}$ mol) de la tri-o-tolylphosphine et 2,38g ($2,35 \times 10^{-2}$ mol) de la triéthylamine sont rajoutées ,la solution est chauffée à 95 °C pendant 24 h. Le produit est purifié par cristallisation dans l'acétonitrile.

Masse molaire : 269 g/mol.

Aspect : solide vert-jaunâtre.

Rendement : 72 %.

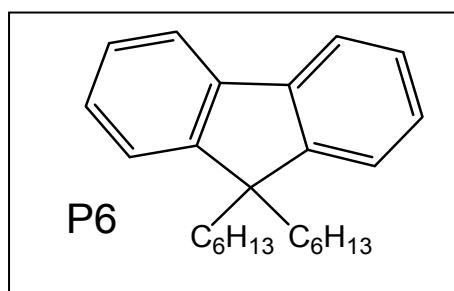
IR : 3259 cm^{-1} (v,OH), $2957\text{-}2862\text{ cm}^{-1}$ (v,CH alcane) , $1517\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$ (v,C=C aromatique), 964 cm^{-1} (v,=C-H vinylique).

RMN¹H (CDCl₃,400MHz):δppm:1.19(t,3H),3.47(q,2H),3.52(t,2H),3.83(t,2H),6.7-6.72(d,1H,CH=CH),6.75-6.79(d,1H,CH=CH),7.22-7.26(d,2H,Harom),7.30-7.31(d,2H,Harom),7.38-7.40(d,2H,Harom),8.45-8.46(d,2H,Harom).

RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : δ149 ppm, 149,133.69, 128.62, 123.81 ,120.44 ,112.03, 77.32, 76.68 ,59.90, 52.32 ,45.48, 30,88.11, 94.

MS (m/z) : trouvée : 269.

Annexe 6: Synthèse du 9,9-dihexyl-9H-fluorène (Produit 6).



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant 0,84 g (0,0074 mol) de tert-Butylate de potassium sont dissous dans 20 mL de THF anhydre. A 65 °C, 0,5 g ($5,01 \times 10^{-3}$ mol) de fluorène et 1,13 g (0,0068 mol) de 1- bromohexane sont rajoutés. La solution est chauffée à 75 °C pendant une nuit. Ensuite, le THF est évaporé et un précipité blanc se forme après avoir rajouté un peu de dichlorométhane. La solution est filtrée et lavée avec de l'eau. La phase organique est réunie séchée et évaporée.

Masse molaire : 334,55 g/mol.

Aspect : huile jaune.

Rendement : 85%.

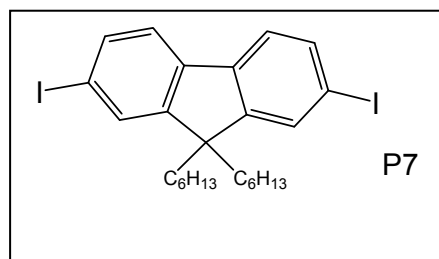
IR : 2954-2850 cm^{-1} (v, CH aliphatique), 1446/732 cm^{-1} (v, C=C aromatique).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ ppm : 7,67-7,69(d ,2H,Harom), 7,26-7,34(m ,6H,Harom), 1,97-2,01(m,4H, CH_2), 1,02-1,12(m,12H, CH_2), 0,76(t,6H, CH_3), 0,67(s,4H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400MHz): δ 150,84 ppm, 41. 127, 27. 126, 99. 122, 99. 119, 92. 55, 25. 40, 79.31, 80.30, 06.24, 01.22, 88.14, 29.

MS (m/z): trouvée : 334.

Annexe 7 : Synthèse du 9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorène (Produit 7).



Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, 4 g de 9,9-dihexyl-9H-fluorène ($1,19 \times 10^{-2}$ mol), 14 ml de l'acide acétique, 0,42 ml de l'acide sulfurique concentré et 1,19 ml de l'eau ont été mis sous agitation. Après 1 heure de chauffage à 75°C, 14 ml d'acide acétique, de l'acide périodique (620 mg, 2,75 mmol) et du diiode (1,51 g, 5,98 mmol) sont ajoutés au milieu réactionnel. Celui-ci est chauffé à nouveau pendant 1 heure à 75°C, puis refroidi avant d'ajouter du dichlorométhane. La solution est ensuite traitée par du thiosulfate de sodium jusqu'à ce qu'elle perde sa couleur violette et devienne orange. Par la suite, elle est neutralisée avec de la soude (environ 3 N) jusqu'à pH neutre. La phase organique est séparée par décantation, et la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont réunies puis évaporées.

Masse molaire : 586,34 g/mol

Aspect : huile jaune

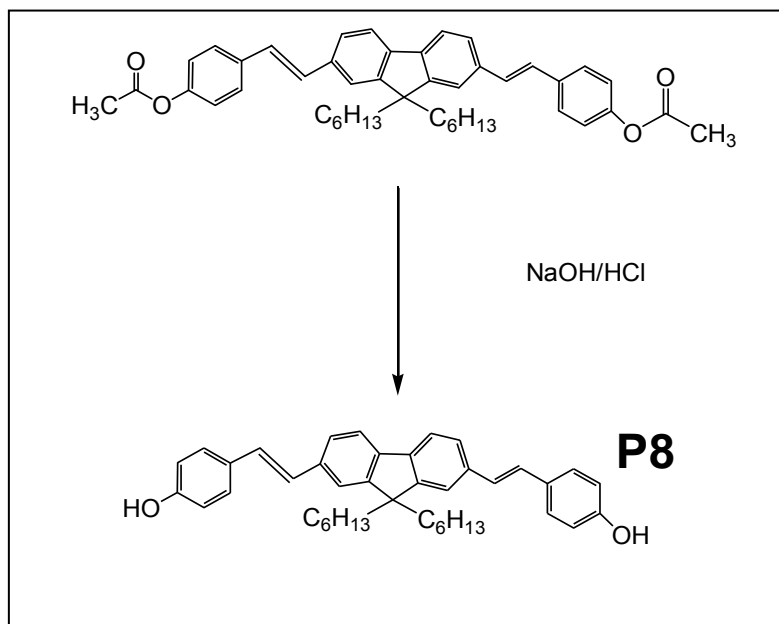
Rendement : 99%

IR : 2954-2850 cm^{-1} (v, CH aliphatique), 1438/740 cm^{-1} (v, C=C aromatique).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ ppm : 7,67-7,65(d, 4H, Harom), 7,42-7,40(m, 2H, Harom), 1,92-1,88(m, 4H, CH_2), 1,14-1,03(m, 12H, CH_2), 0,79(t, 6H, CH_3), 0,58(s, 4H, CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400MHz): δ 152, 42ppm. 139, 67.135, 95.131, 95. 121, 45 .93, 4. 55, 47. 40, 05. 31, 37. 29, 51. 23, 58. 22, 52. 14.

MS (m/z) : trouvée : 586.

Annexe 8 : Synthèse du 4-(2-{7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phénylester (Produit 8)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 3 g (5,11 mmol) de 9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorène, dans 90 ml d'acétonitrile est désaéré par bullage sous argon pendant 30 min à 25 °C. 1,65g (1,022mmol) d'acétoxystyrène, 57mg (0,255mmol) de di-acétate de palladium ,155mg (0,511 mmol) de la tri-o-tolylphosphine et 1,18g (11,7mmol) de la triéthylamine sont rajoutés. La solution est chauffée à 95 °C pendant 24 h. Ensuite, on évapore l'acétonitrile et on rajoute au milieu réactionnel une solution de 5ml de NaOH (1M) dans 10ml d'EtOH à 25 °C pendant 2 h. Après, une solution de HCl (1M) est ajoutée au mélange jusqu'à l'obtention d'un pH neutre puis on extrait le produit au CH₂Cl₂. Le résidu est purifié par colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange CH₂Cl₂/Cyclohexane (1/1) puis on finit la colonne avec de l'acétate d'éthyle.

Masse molaire : 570,82g/mol.

Aspect : solide marron.

Rendement : 27%.

IR : 3301 cm⁻¹ (ν, OH), 2919-2850 cm⁻¹(ν, CH aliphatique), 1408 et 1442 cm⁻¹(ν, C=C aromatique) ,956(ν,=CH vinylique)

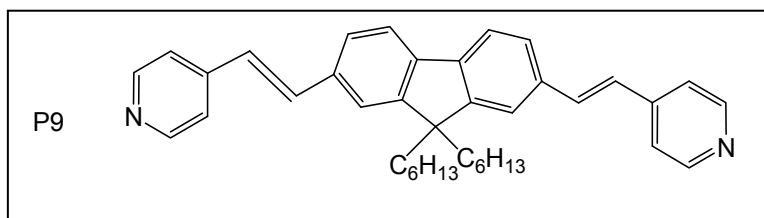
Annexes

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm: 0,68(s, 4H, CH_2), 0,77(t, 6H, CH_3), 1,13-1,06(m, 12H, CH_3), 2(m, 4H, CH_2), 6,85-6,87(d, 4H), 7,10-7,08(d, 2H), 7,44-7,46(d, 8H), 7,48(s, 2H), 7,66-7,64 (d, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) : 155.05, 151.09, 143.03, 139.94, 136.09, 132.02, 129.90, 127.45, 126.77, 120.08, 115.37, 110.29, 108.93, 54.55, 40.20, 31.12, 29.38, 23.39, 22.23, 21.65, 13.65.

MS (m/z): trouvée : 569.44.

Annexe 9 : 4-(2-{7-[2(pyridine)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phénylester (Produit 9).



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ,1 g (1.7 mmol) du 9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorène, dans 30 ml d'acétonitrile est désaéré par bullage sous argon pendant 30 min à 25 °C. 0.358g (3.41mmol) du vinylpyridine, 57.2mg (0,085mmol) de di-acétate de palladium, 51.7 mg (0,17 mmol) de la tri-o-tolylphosphine et 34.5 mg (3.41mmol) de la triéthylamine sont rajoutées, la solution est chauffée à 95 °C pendant 24 h.

Le résidu est purifié par colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange CH₂Cl₂/heptane (1/1).

Masse molaire : 540,79 g/mol.

Aspect: Solide vert.

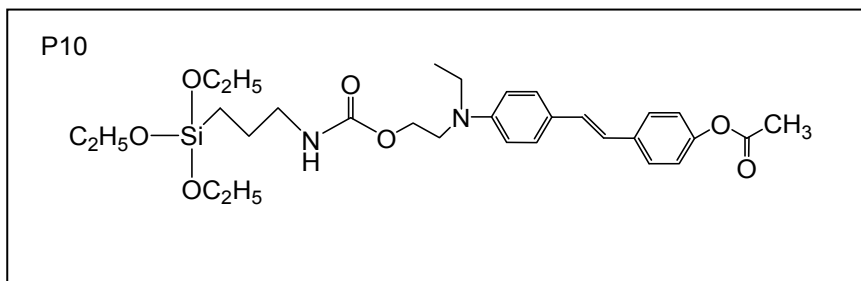
Rendement: 30%.

RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz): δppm:0,65(s,4H,CH₂),0,75(t,6H,CH₃),1,02-1,08(m,12H,CH₃),2(m,4H,CH₂),7,07-7,11(d,2H),7,10-7,08(d,2H),7,40-7,44(d,4H) ,7,52.52-7.56(d,6H) 7,71-7,72(d,2H).8.5-8.60(d,4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz): δppm: 151.84, 149.86, 145.13, 141.52, 135.38, 133.99, 126.46, 125.27, 121.35, 120.88, 120.34, 55.17, 40.50, 31.52, 29.72, 23.79, 22.60, and 14.03.

MS(m/z) : trouvée 541.

Annexe 10: Synthèse de carbamate de 2-(N-(4-acétoxystyryl) phényl)-N-éthylamino)-3-(triéthoxysilyl) propyl.



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, sous argon, 37,91 mg du 3-(triéthoxysilyl)propyl isocyanate (ISO) (0,15 mmol) et 50 mg du produit 4 (0,15 mmol) ont été mélangés sous agitation à 75 °C pendant 24 h. une pâte marbrée a été obtenue à la fin de la réaction. Le produit obtenu a été utilisé sans aucune purification.

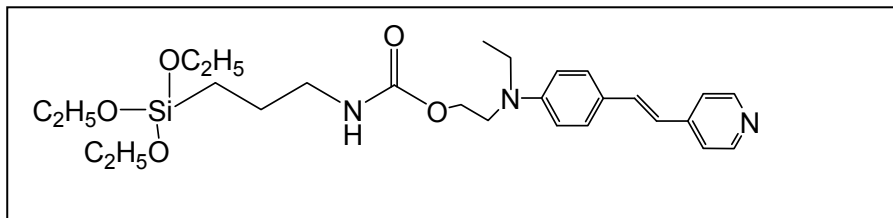
Aspect : pâte verte.

IR : 1754 cm^{-1} (C=O), 951 et 757 cm^{-1} (NH), 1072 cm^{-1} (Si-O).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) : δ : ppm : 0,62(t, 2H, Si-CH₂), 1,23(t, 9H, CH₃CH₂O) , 1,62(m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 2,31(s, 3H, O=CCH₃), 3,17(d, 3H, NCH₂CH₃), 3,44(q, 2H, NCH₂CH₃), 3,56(t, 2H, CH₂CH₂NH), 3,83(q, 6H, OCH₂CH₃), 4,21(t, 2H, NCH₂), 6,71(d, 1H, CH=CH), 6,89(d, 1H, CH=CH), 6,96(d, 2H, Harom), 7,04(d, 2H, Harom), 7,40(d, 2H, Harom), 7,46(d, 2H, Harom).

Masse molaire : 572 g/mol.

Annexe 11 : Synthèse de carbamate de 2-(N-(4-(2-(pyridin-4 yl) vinyl) phényl) éthylamino) -3-(triéthoxysilyl) propyl (produit 11).



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, sous argon, 92,2 mg du 3-(triéthoxysilyl) propyl isocyanate (0,37mmol) et 100 mg du produit 5 (0,37mmol) ont été mélangés sous agitation à 75 °C pendant 24 h. Une pâte verte a été obtenue à la fin de la réaction. Le produit obtenu a été utilisé sans aucune purification.

Aspect : pâte orange.

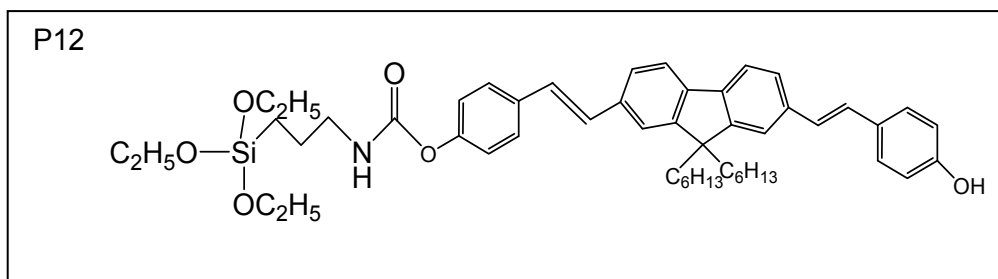
Masse molaire : 515 g/mol.

IR : 1708 cm^{-1} (C=O) ,1068 cm^{-1} (Si-O), 953 et 762 cm^{-1} (NH).

RMN1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ : ppm : : 0,63(t,2H, Si-CH₂),1,23(t,9H,CH₃CH₂O) 1,63(m,2H,OCH₂CH₂CH₂),3,20(d,3H,NCH₂CH₃),3,46(q,2H,NCH₂CH₃),3,59(t,2H,CH₂CH₂NH),3,83(q,6H,OCH₂CH₃),4,22(t,2H,NCH₂),6,72(d,1H,CH=CH),6,82(d,1H,CH=CH),7,32(s,2H,Harom),7,41(d,2H,Harom),7,44(d,2H,Harom),8,48(s,2H,Harom).

LC/MSESI: m/z trouvée: 516,28.

Annexe 12 : Synthèse de carbamate de 4-(2-{7-[2(4hydroxy-phényl)-vinyl]-9,9-dihexyl-9H-fluorèn-2-yl}-vinyl)-phénylester) -3-(triéthoxysilyl) propyl (Produit 12).



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, sous argon, 43.28 mg du 3-(triéthoxysilyl)propyl isocyanate (0,175mmol) et 100mg du produit 8 (0,175mmol) ont été mélangés sous agitation à 75 °C pendant 24 h. une pâte brune a été obtenue à la fin de la réaction. le produit obtenu a été utilisé sans aucune purification.

Aspect : pâte marronne.

Masse molaire : 859 g/mol.

IR : 1720cm⁻¹ (C=O), 1075 (Si-O).

Résumé

Ce travail de recherche consiste à proposer une fonctionnalisation des surfaces textiles par le procédé sol-gel à partir d'alcoxysilanes. L'objectif est de conférer aux textiles des propriétés hydrofuges, ignifuges et fluorescentes.

La première partie de notre étude traite dans un premier temps les paramètres de synthèse des sols et leur application sur différentes étoffes textiles. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la synthèse des sols avec des alcoxydes de silicium permettant d'avoir des propriétés hydrofuges. Par la suite, les propriétés d'adsorption et de non mouillabilité des textiles traités ont été déterminées selon le standard AATCC- 22 et celles mécaniques selon la norme ISO 13934. Nous avons également étudié la stabilité thermique par des analyses ATG et les propriétés de non mouillabilité de ces textiles en fonction de leur photovieillissement accéléré.

Dans un deuxième temps et dans l'optique de développer des textiles ignifuges, nous avons montré que l'immobilisation des LIs à la surface des textiles peut être réalisée par le procédé sol-gel. Pour ce faire nous avons tout d'abord synthétisé des liquides ioniques à partir d'un alcoxyde de silicium halogéné. Le sel obtenu est ensuite greffé sur des matrices textiles par le procédé sol- gel.

Enfin, la dernière partie de l'étude consiste en la synthèse de fluorophores organiques par un procédé utilisant le couplage de type Heck. Leurs propriétés de photoluminescence ont été étudiées. Nous avons ainsi pu les greffer sur des surfaces pour développer des traceurs textiles fluorescents et des sondes pH fluorescentes.

Mots clés : sol- gel, textile, fonctionnalisation, ignifugation, hydrofugation, fluorescence.

Abstract

This work consists to provide a functionalization of textile surfaces by the sol-gel process using alcoxysilanes. The final aim is to impart water repellent, flame retardant and fluorescent features to textile surfaces.

Firstly, the effects of synthesis parameters such as the concentration of the alcoxysilanes and the impregnation time of the fabrics in the solution (sol) prepared have been thoroughly investigated. Then, we have prepared a silica modified sol which is expected to induce a water repellent feature to textile. To investigate the water repellency under practical conditions, the common “rain test” was used according to AATCC test method 22-2005 also mechanical properties of treated un untreated textile was studied according to ISO 13934. Furthermore, thermal properties of sol-gel modified textiles were investigated and their water repellency abilities were assessed and compared after photo ageing upon UV irradiations.

Secondly, we have showed that the immobilization of ionic liquids onto the surface of textile fabrics can be achieved by the sol-gel process, which is of a growing interest due to its simplicity and flexibility. For this aim, two ionic liquids were synthesized using halogenated alcoxysilane, and then grafted onto the cotton fabrics by sol- gel process .The functionalized cotton fabrics exhibit good water repellency and flame stability.

Finally, a fluorophores bearing phenolic hydroxyl and pyridinium end groups have been synthesized and grafted into cellulosic fiber by sol -gel process. This fluorophores have been firstly synthesized by double Heck couplings, and then we have studied their photo physical behavior as function of their concentration both in ethanol and in the textile. We have also grafted the fluorophores in cellulosic textile by sol gel method to have fluorescent and PH-sensitive properties.

Key words: Sol-gel, functionalization, flame retardant, water repellent, fluorescence.